

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID**  
**ESCUELA POLITÉCNICA SUPERIOR**



**TRABAJO FIN DE MÁSTER**

# **Manejo de sensores potencioestáticos mediante patrones de potencial**

**Máster Universitario en Ingeniería de Telecomunicación**

**Autor: Castro Beltrán, Alejandro**

**Tutor: López Colino, Fernando**

**Septiembre 2017**



# **Manejo de sensores potencioestáticos mediante patrones de potencial**

**AUTOR: Alejandro Castro Beltrán**

**TUTOR: Fernando López Colino**

**HCTLab**

**Dpto. Tecnología Electrónica y de las Comunicaciones**

**Escuela Politécnica Superior**

**Universidad Autónoma de Madrid**

**Septiembre 2017**



## ***Agradecimientos***

Dedicado a mi familia, mis amigos, mis padres, y a mi tutor Fernando.



# ÍNDICE DE CONTENIDOS

<b>1 INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 MOTIVACIÓN .....	1
1.2 OBJETIVOS.....	2
1.3 ORGANIZACIÓN DE LA MEMORIA .....	3
<b>2 ESTADO DEL ARTE .....</b>	<b>5</b>
2.1 POTENCIOSTATO .....	5
2.1.1 Definición y concepto de sensores bioenzimáticos .....	5
2.1.2 Medida electroquímica .....	6
2.1.3 Potenciostato: Integración en sistema embebido.....	8
2.2 POLAROGRAFÍA .....	8
2.2.1 Tipos de polarografía: corriente continua y de impulsos.....	9
2.2.2 Polarografía diferencial de impulsos.....	11
<b>3 DISEÑO Y DESARROLLO .....</b>	<b>13</b>
3.1 SISTEMA EMBEBIDO.....	13
3.1.1 Características del potenciostato y del sistema embebido .....	13
3.1.2 Conexión del sistema embebido con el potenciostato .....	15
3.2 PROGRAMACIÓN DE LA PLACA .....	17
3.2.1 Inicialización del programa .....	17
3.3 DISEÑO Y DESARROLLO DE LAS RAMPAS DE POTENCIAL.....	18
3.3.1 Voltamperometría de barrido lineal y cíclica .....	19
3.3.2 Polarografía diferencial de impulsos.....	21
3.3.3 Cálculo de la intensidad .....	23

<b>4 PRUEBAS EXPERIMENTALES Y RESULTADOS.....</b>	<b>27</b>
4.1 CONFIGURACIÓN INICIAL Y PRUEBAS PREVIAS DE LAS RAMPAS .....	27
4.2 PRUEBAS PREVIAS CON EL COMPUESTO QUÍMICO.....	29
4.3 PRUEBAS EXPERIMENTALES .....	32
4.3.1 Preparación y pruebas con el sensor de alcohol .....	32
4.3.2 Prueba de potencial constante con el sensor de sales .....	33
4.3.3 Rampas de potencial aplicadas en el sensor de sales .....	35
4.3.4 Medida de veinte gotas sin agitación .....	43
<b>5 CONCLUSIONES Y TRABAJO FUTURO.....</b>	<b>45</b>
5.1 CONCLUSIONES.....	45
5.2 TRABAJO FUTURO .....	45
<b>REFERENCIAS .....</b>	<b>47</b>
<b>GLOSARIO .....</b>	<b>49</b>
<b>ANEXOS .....</b>	<b>- 1 -</b>
A    MANUAL DE EJECUCIÓN DEL PROGRAMA EN LA PLACA .....	- 1 -
B    CÓDIGO DEL PROGRAMA.....	- 1 -



# ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 2-1: ETAPAS DE UN SENSOR BIOENZIMÁTICO.....	6
FIGURA 2-2: DETALLE DE LOS ELECTRODOS EN LA VOLTAMPEROMETRÍA .....	7
FIGURA 2-3: FUNCIONAMIENTO DEL POTENCIOSTATO .....	8
FIGURA 2-4: COMPARATIVA DE UN DIAGRAMA DE INTENSIDAD MEDIDA ENTRE CORRIENTE CONTINUA (I) Y POLAROGRAFÍA DE IMPULSOS (D).....	9
FIGURA 2-5: POLAROGRAFÍA DE IMPULSOS .....	10
FIGURA 2-6: COMPARATIVA ENTRE CORRIENTE CAPACITIVA (1) Y FARADAICA (2) DURANTE UN IMPULSO DE POTENCIAL .....	10
FIGURA 2-7: POLAROGRAFÍA DIFERENCIA DE IMPULSOS .....	11
FIGURA 3-1: POTENCIOSTATO CONSTRUIDO .....	14
FIGURA 3-2: BEAGLEBONE BLACK .....	14
FIGURA 3-3: DETALLE DE LOS PINES DE LA PLACA BEAGLEBONE BLACK.....	16
FIGURA 3-4: POTENCIOSTATO CONECTADO AL SISTEMA BEAGLEBONE BLACK.....	16
FIGURA 3-5: VOLTAMPEROGRAMA DE BARRIDO LINEAL .....	19
FIGURA 3-6: DETALLE DE VOLTAMPEROMETRÍA DE BARRIDO LÍNEAL .....	20
FIGURA 3-7: DIAGRAMA DEL POTENCIAL RESPECTO DEL TIEMPO EN POLAROGRAFÍA DE IMPULSOS. ....	21
FIGURA 3-8: CASO GENERAL DE POLAROGRAFÍA DE IMPULSOS ESTÁNDAR .....	22
FIGURA 3-9: DETALLE DEL ESQUEMÁTICO USADO PARA CALCULAR LA INTENSIDAD.....	24
FIGURA 3-10: LECTURA DEL ADC PARA UN VOLTAJE DE ENTRADA EN EL RANGO PERMITIDO.....	25
FIGURA 4-1: PRUEBA DE RAMPA DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA .....	28
FIGURA 4-2: PRUEBA DE RAMPA DE POLAROGRAFÍA DE IMPULSOS .....	29
FIGURA 4-3: PREPARACIÓN DEL COMPUESTO EN EL POTENCIOSTATO INBEA.....	30
FIGURA 4-4: PRUEBAS CON EL SOFTWARE DEL POTENCIOSTATO INBEA .....	31

FIGURA 4-5: PREPARACIÓN DE LA MEDIDA EXPERIMENTAL SOBRE EL SISTEMA EMBEBIDO.....	32
FIGURA 4-6: PRUEBA EXPERIMENTAL CON EL SENSOR DE ALCOHOL.....	33
FIGURA 4-7: APLICACIÓN DE POTENCIAL CONSTANTE AL SENSOR DE SALES DE FERRITA .....	34
FIGURA 4-8: PRUEBA EXPERIMENTAL DE POTENCIAL CONSTANTE CON 2 GOTAS DE SALES DE FERRITA .....	35
FIGURA 4-9: RAMPA DE POTENCIAL DE -500mV A 500mV VISTA EN EL ELECTRODO .....	37
FIGURA 4-10: PRIMER EXPERIMENTO AL APLICAR LA RAMPA DE POTENCIAL A UNA DISOLUCIÓN CON UNA GOTA DE SALES DE FERRITA.....	38
FIGURA 4-11: SEGUNDO EXPERIMENTO AL APLICAR LA RAMPA DE POTENCIAL A UNA DISOLUCIÓN CON UNA GOTA DE SALES DE FERRITA.....	38
FIGURA 4-12: PRIMER EXPERIMENTO AL APLICAR LA RAMPA DE POTENCIAL A UNA DISOLUCIÓN CON 2 GOTAS DE SALES DE FERRITA .....	40
FIGURA 4-13: SEGUNDO EXPERIMENTO AL APLICAR LA RAMPA DE POTENCIAL A UNA DISOLUCIÓN CON 2 GOTAS DE SALES DE FERRITA.....	40
FIGURA 4-14: PRIMER EXPERIMENTO AL APLICAR LA RAMPA DE POTENCIAL A UNA DISOLUCIÓN CON CUATRO GOTAS DE SALES DE FERRITA.....	41
FIGURA 4-15: SEGUNDO EXPERIMENTO AL APLICAR LA RAMPA DE POTENCIAL A UNA DISOLUCIÓN CON CUATRO GOTAS DE SALES DE FERRITA.....	42
FIGURA 4-16: EXPERIMENTO CON 20 GOTAS DE SALES SIN AGITACIÓN.....	43

# 1 Introducción

---

La memoria del Trabajo de Fin de Máster que se expone a continuación lleva como título “Manejo de sensores potencioestáticos mediante patrones de potencial”, y está realizada por Alejandro Castro, alumno de la Escuela Politécnica Superior de la universidad. La realización y desarrollo del TFM se ha llevado a cabo presencialmente en el Hardware & Control Technology Laboratory (HCTLab) de la propia UAM.

La redacción de la memoria se plantea primero con un capítulo introductorio donde se explican en detalle la motivación que ha llevado a elegir este TFM, los objetivos que se pretenden conseguir durante el mismo y finalmente un apartado donde se detallan los contenidos del resto de la memoria y su correspondiente organización.

## **1.1 Motivación**

Uno de los sectores donde más se han implantado cambios tecnológicos en los últimos años es el sector alimentario. Se han puesto en práctica normativas de seguridad que requieren análisis químicos en los productos alimenticios, así como adecuación a la composición saludable de determinados tipos de bebidas y alimentos. En este contexto, es importante remarcar que se han hecho avances significativos en la materia, tales como regularizar los alimentos con alto contenido en alcohol o azúcares con avisos al consumidor, o incluir información detallada en el envase del producto, por poner dos ejemplos.

El alto coste de la medición del componente químico en los alimentos ha llevado a la industria alimentaria a la búsqueda de tecnologías más baratas pero igualmente efectivas en la tarea. Hasta ahora se usaban métodos de medición como el HPLC (High Performance Liquid Chromatography) [1] que requieren personal cualificado y son muy costosos de adquirir y mantener.

Sin embargo, recientemente se han hecho avances significativos en el desarrollo de los biosensores enzimáticos como sistema de medición de componentes químicos. Este sistema permite unos resultados similares en fiabilidad al del HPLC pero son mucho más baratos de desarrollar y se podrían incluir en las cadenas de producción con una menor complejidad [2]. Estos sensores se pueden incluir, mediante un proceso de diseño de un sistema embebido, en una placa que los controle de forma sencilla. A esta placa se la llama

potenciostato, y es la encargada de transmitir la señal procedente del sensor bioenzimático al microprocesador embebido para que pueda procesar la información.

Este trabajo parte de dos trabajos [3] [4] realizados previamente en la Escuela. Dentro de las referencias anteriores se pueden encontrar prototipos funcionales de potenciostatos. Para este TFM, el objetivo es trabajar directamente con el diseño final de un potenciostato en el sistema embebido, y no diseñarlo desde cero, por lo que la consulta de estas fuentes y la posterior construcción del potenciostato se enmarca dentro del material previo a la realización del TFM.

La principal motivación que persigue este trabajo es, mediante la aplicación de rampas de tensión, aplicar una variación controlada de diferencial de potencial al sensor bioenzimático, de tal forma que viendo el aumento de corriente medido por el sensor para una determinada tensión se consiga establecer cuándo la muestra química se reduce o se oxida [5]. Esta técnica se desarrollará en mayor profundidad en el capítulo del estado del arte.

Mediante los conocimientos adquiridos de trabajos y estudios previos en este área [6], se sabe que es posible aumentar la sensibilidad y aproximar de forma considerable los comportamientos del sensor al contacto con gotas de mercurio u otros componentes químicos al aplicarles un patrón de potencial específico llamado polarografía diferencial. El desarrollo de las rampas de potencial, y la posterior prueba y análisis de estos métodos en el potenciostato construido será la principal tarea en este TFM.

## **1.2 Objetivos**

Los objetivos principales que se persiguen para la realización de este TFM se detallan a continuación:

- Obtención de documentación previa relacionada con el TFM. En este trabajo es especialmente importante puesto que se parte de una tecnología ya prototipada y es importante conocer a fondo su funcionamiento.
- Desarrollar rampas de potencial que permitan analizar de la manera más precisa posible el comportamiento de ciertos componentes químicos.
- Comprobar la fiabilidad y aproximación de los patrones de potencial aplicados a las sustancias originales, y sacar conclusiones razonadas sobre la viabilidad, ventajas y desventajas de la aplicación desarrollada para implementar este método.

### **1.3 Organización de la memoria**

La memoria consta de los siguientes capítulos:

- El segundo capítulo aborda el estado del arte de las tecnologías y métodos que se van a aplicar en el TFM, y se explica en mayor detalle el método que se va a usar para desarrollar el trabajo.
- El tercer capítulo introduce la placa embebida concreta que se usa en el trabajo, y se explica la programación seguida en todos los módulos para conseguir la meta propuesta.
- El cuarto capítulo muestra las pruebas realizadas con los diferentes parámetros y su funcionamiento en un entorno real de medida.
- Finalmente el quinto capítulo se dedica a extraer conclusiones de las pruebas realizadas y a poner en conjunto todos los resultados razonados.
- Anexos y referencias



## 2 Estado del arte

---

En esta sección se expone toda la base sobre la que se ha desarrollado el trabajo. Se abordará primero el potencioestado como componente y se profundizará en qué características únicas tiene; finalmente se expondrá la técnica de la polarografía diferencial de impulsos, que es uno de los conceptos sobre los que se sustenta el trabajo.

### 2.1 Potencioestado

Un potencioestado es un dispositivo electrónico que se encarga de medir la corriente o que pasa por uno sus electrodos cuando se aplica un potencial determinado entre otros dos y se realiza en presencia de una disolución química. En las siguientes subsecciones se explica en detalle qué componentes componen un potencioestado y su funcionamiento completo.

#### 2.1.1 Definición y concepto de sensores bioenzimáticos

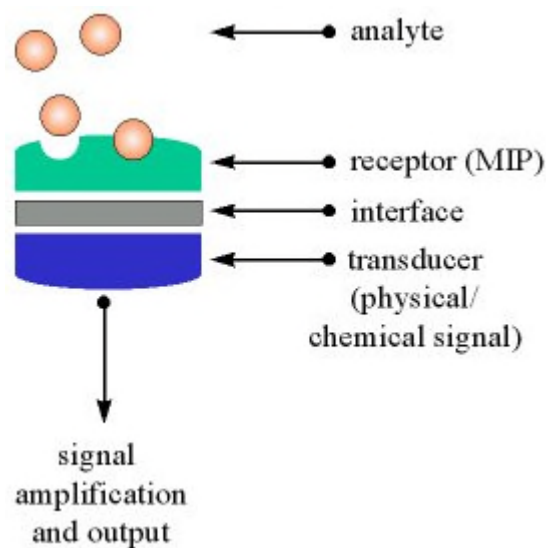
Tal y como se introdujo en el primer capítulo, la medición de componentes químicos, especialmente en la industria alimentaria, es algo primordial y necesario, y en lo que se gasta mucho dinero. Los sensores bioenzimáticos juegan un gran papel en la innovación de las grandes compañías por ahorrar costes, pero siempre procurando que las medidas de componentes químicos en sus alimentos sean igual de fiables.

Un transductor, por definición, toma una magnitud física, química o biológica y la transforma en otra magnitud diferente. En el caso de los sensores bioenzimáticos, la magnitud a medir es biológica [7]. La particularidad que los hace interesantes para un amplio abanico de aplicaciones es que combinan la sensibilidad de un sensor electroquímico con la selección de enzimas biológicas concretas.

En la práctica esto supone una serie de ventajas a la hora de medir el componente químico de una mezcla:

- Buena sensibilidad, dado que se usa el mismo principio de medida de un sensor electroquímico.
- Una rápida respuesta del sensor en la medida.
- Mucho menor coste que otros sistemas de alta fiabilidad como el HPLC. Mantiene una alta fiabilidad.

- Se mide únicamente el componente biológico (enzimas) que se desea, sin contaminar la medida.
- No necesita grandes de muestras de medida.
- Respuesta bastante lineal y con tiempo de respuesta corto-moderado.
- Finalmente, y una de las principales razones por las que se puede investigar con él: es fácilmente integrable en dispositivos electrónicos (como un potencióstato). Además, se puede programar, lo que garantiza la automatización de ciertas tareas.



**Figura 2-1: Etapas de un sensor bioenzimático**

La señal transformada por un sensor bioenzimático es una señal eléctrica. El proceso de generación de esta señal viene ilustrado en la figura 2-1. En primer lugar el receptor obtiene únicamente el analito que tiene programado el sensor a partir de las enzimas con las que se construyó; esta es la parte selectiva de la medida, en la que se consigue una alta especificidad y fiabilidad. El transductor lo que hace es interpretar la medida tomada y la transforma en señal eléctrica, que se envía posteriormente al dispositivo electrónico.

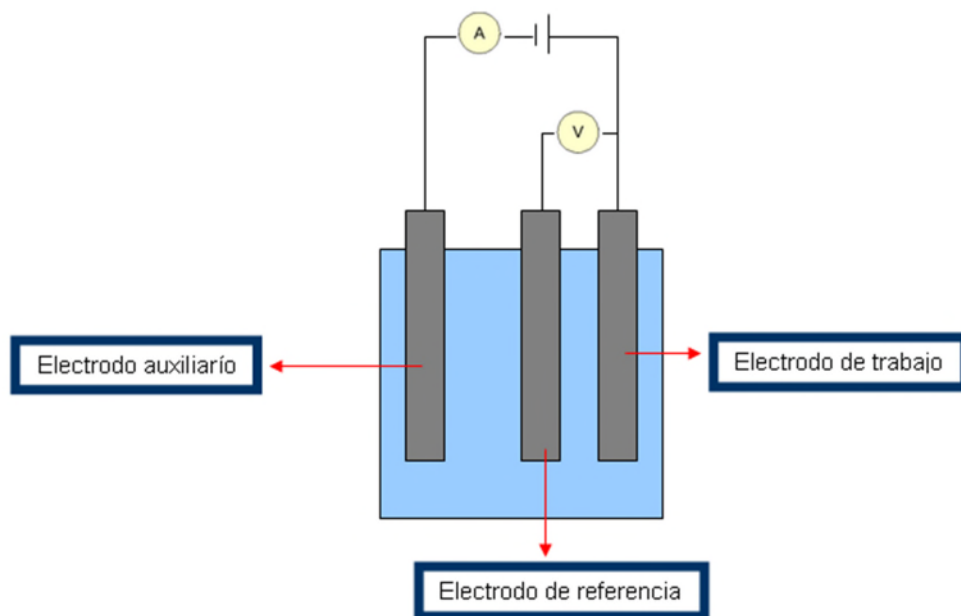
### **2.1.2 Medida electroquímica**

Para la etapa de transducción, donde se transforma la magnitud biológica en una señal eléctrica medible, se pueden usar varias técnicas. Las más comunes son la potenciometría o la amperometría. La primera mide una diferencia de potencial, mientras que la amperometría mide un diferencial de corriente eléctrica.



En el sensor bioenzimático de este TFM se usa la segunda técnica, que consiste en medir la corriente eléctrica entre 2 electrodos, uno de trabajo y otro de referencia, cuando se les aplica un potencial. La corriente que aparece entre ellos es producto de la medida electroquímica del elemento receptor del sensor cuando detecta analito (a más corriente medida, mayor será la concentración del analito en la muestra analizada).

Para realizar correctamente esta técnica se suele calibrar el sensor con una muestra conocida antes de realizar la medida deseada, dado que la respuesta puede variar en función de pequeñas variaciones en la polarización de los electrodos. De hecho, uno de los problemas que existe en la amperometría se produce en cuanto existe una reacción química que genera una corriente, dado que el electrodo de referencia se polariza y el potencial con respecto al electrodo de trabajo varía, dañando la medida.

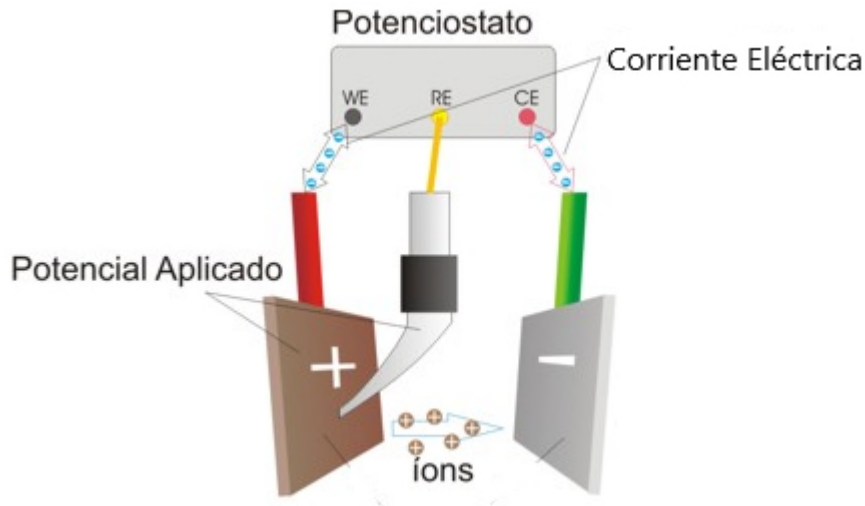


**Figura 2-2: Detalle de los electrodos en la voltamperometría**

Para evitarlo, se añade un tercer electrodo a la medida (electrodo auxiliar) que no sea polarizable. Por tanto, este electrodo suele ser de un material inerte como el platino. De esta forma, la corriente circula entre el electrodo de trabajo y el auxiliar, manteniendo la polarización constante deseada entre el electrodo de trabajo y el de referencia (figura 2-2) [8].

### 2.1.3 Potenciostato: Integración en sistema embebido

El sensor bioenzimático se integra en un dispositivo electrónico que permita controlar la diferencia de potencial entre los electrodos, y medir la diferencia de corriente que existe entre ellos: este sistema recibe el nombre de potenciostato (figura 2-3).



**Figura 2-3: Funcionamiento del potenciostato**

Asimismo, el potenciostato necesita estar controlado por un microprocesador para poder procesar los datos de la medición. Mediante un sistema embebido se puede conseguir este propósito, y además obtener ciertas ventajas, como poder expandir las posibles aplicaciones que se pueden hacer con las medidas procesadas, controlar un sistema externo que dependa de las medidas obtenidas, o incluso mostrarlas en un entorno gráfico.

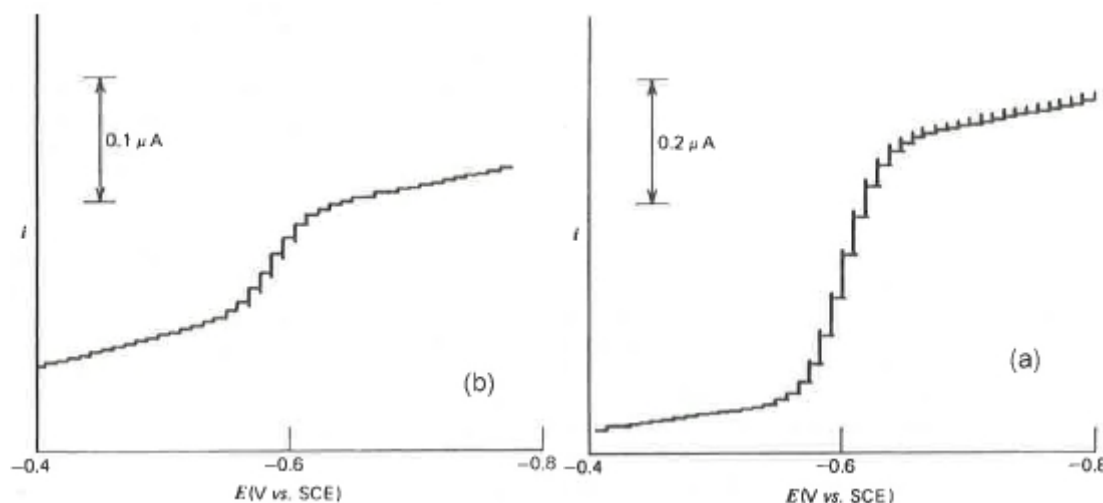
Para este trabajo se usa un dispositivo Beaglebone Black. En el capítulo 3 se entra en mayor detalle en su estructura, características y las ventajas con las que cuenta frente a otros sistemas similares.

## 2.2 Polarografía

La polarografía es una subclase de voltamperometría que cuenta con la particularidad de que el electrodo de trabajo se sustituye normalmente por un electrodo de gota de mercurio al que se le modifica el potencial de forma manual durante la medida de la muestra [9].

La principal característica diferenciadora de este método en comparación con la amperometría básica es una mejora de la sensibilidad [9], ya que las reacciones químicas que se miden en aplicaciones reales, tales como la medición de la contaminación del aire o

seguridad en los productos alimenticios, requieren un nivel de precisión y sensibilidad que no es posible alcanzar con la amperometría básica (figura 2-4).



**Figura 2-4: Comparativa de un diagrama de intensidad medida entre corriente continua (i) y polarografía de impulsos (d)**

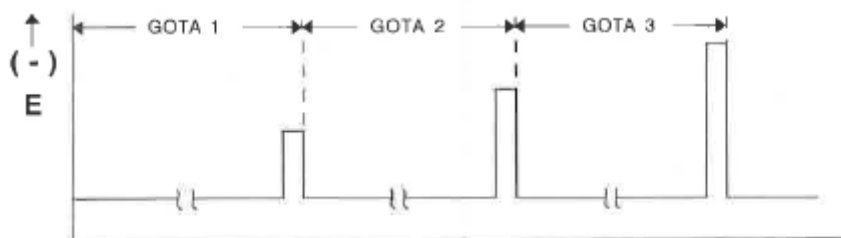
### 2.2.1 Tipos de polarografía: corriente continua y de impulsos

Dentro del campo de la polarografía existen varias técnicas dependiendo de cómo se modifique el potencial del electrodo durante la medida. La más simple es la polarografía de corriente continua, donde el electrodo de gota de mercurio varía su potencial de forma lineal.

Sin embargo, la técnica polarográfica de corriente continua tiene sus limitaciones: se ha demostrado que el muestreo de la corriente medida tiene mucha más sensibilidad al final de la vida de la gota de mercurio, lo que ocasiona que todo el flujo de corriente faradaica que se produce al variar linealmente el electrodo no sirva para nada hasta que la corriente aumenta [6]. Esto ocasiona que la polarografía de corriente continua no mejore casi nada en sensibilidad a la voltamperometría básica, y por tanto se mantienen las limitaciones que hacen que no sea suficiente como para usarla en determinadas aplicaciones reales.

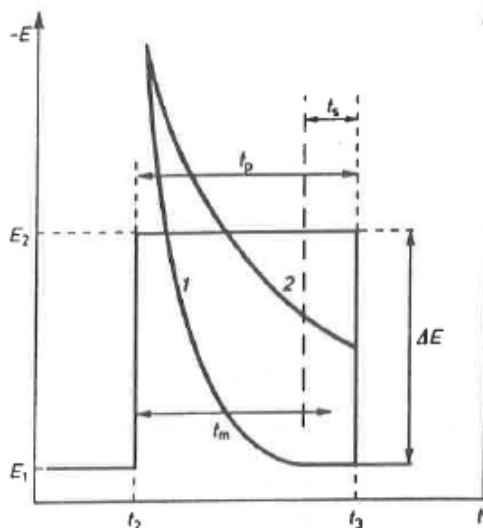
La solución a este problema pasa por aprovechar de forma mucho más eficiente la vida útil de la gota de mercurio mediante polarografía de impulsos (figura 2-5). Este método consiste en dejar a un potencial mínimo  $E$  el electrodo durante la mayor parte de la vida de la gota de mercurio en el cual la electrólisis es despreciable. Después de un período de espera  $T$ , se cambia bruscamente el potencial de un valor  $E_b$  a un valor  $E$  durante

aproximadamente 50 ms. El impulso finaliza volviendo a situar el potencial al valor E tras este periodo.



**Figura 2-5: Polarografía de impulsos**

La explicación a esto pasa por conocer cómo varían en el tiempo las corrientes capacitiva y faradaica (figura 2-6). La primera decae muy rápidamente en el tiempo, mientras que la segunda se reduce mucho más lentamente con un factor  $t^{-1/2}$  [10], lo que hace que si la corriente se mide siempre en un instante T cerca del final del impulso, permita discriminar ambas corrientes y consiga mucha mayor sensibilidad en el muestreo al ser la medida en su práctica totalidad corriente faradaica (siendo la capacitiva en torno a un 1% de su valor máximo).



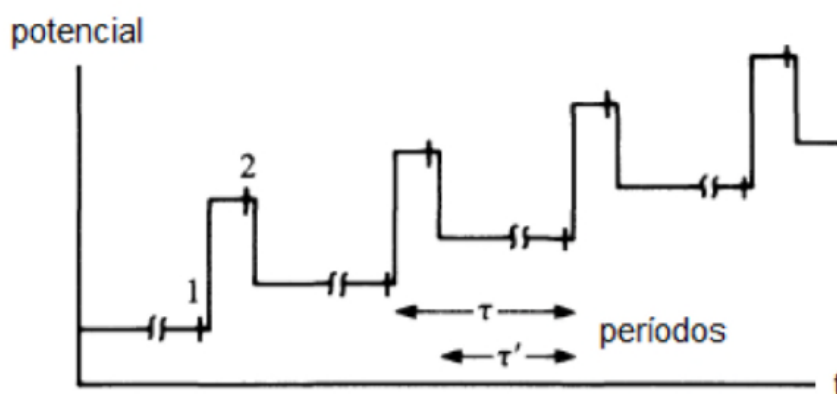
**Figura 2-6: Comparativa entre corriente capacitiva (1) y faradaica (2) durante un impulso de potencial**

Mediante una serie de cálculos teóricos, se ha demostrado que la mejora de la sensibilidad con este método en comparación con la polarografía de corriente continua es de aproximadamente un factor seis en el orden de magnitud de la corriente faradaica medida, lo cual en la práctica permite alcanzar límites de detección comprendidos entre  $10^{-6}$  y  $10^{-7}$

M. Esto posibilita utilizar este método para aplicaciones tales como la medición de componentes ambientales, que hasta este momento era imposible con voltamperometría básica o polarografía de corriente continua.

### 2.2.2 Polarografía diferencial de impulsos

La polarografía diferencial de impulsos es un caso particular de la polarografía normal de impulsos. La principal característica del método diferencial es que permite obtener una sensibilidad incluso mayor que en el caso anterior.



**Figura 2-7: Polarografía diferencia de impulsos**

Según puede observarse en la figura 2-7, el método es parecido, pero tiene algunas diferencias fundamentales:

- El potencial constante  $E$  durante la vida de cada gota no es siempre el mismo, sino que se incrementa escalonadamente.
- La altura del impulso de potencial siempre se mantiene constante respecto al potencial base  $E$ .
- Se llevan a cabo dos medidas de corriente durante cada gota, marcadas en la figura 2-7 como 1 y 2. La primera se realiza inmediatamente antes de que se aplique el impulso, mientras que la segunda se toma al final del impulso.
- El resultado es una representación de la diferencia de corriente medida en 1 y 2 frente al potencial base.

La anchura del impulso y el tiempo de potencial base son similares a los tiempos que se aplican en la polarografía normal de impulsos. Gracias a una serie de demostraciones [6], se ha comprobado que aplicando este método se pueden conseguir límites de detección

hasta de un orden de magnitud menores que los de polarografía normal de impulsos, llegando hasta los  $10^{-8}$  M por litro. Por otra parte, existen otras variantes de polarografía menos usadas que no son el objeto de estudio de este TFM.

La principal finalidad del trabajo consiste en generar rampas de potencial de voltamperometría y de polarografía de impulsos (normal y diferencial) con un potencióstato ya construido mediante la programación de los electrodos del mismo en un sistema embebido. Se pueden sacar conclusiones sobre la validez del método haciendo pruebas con un sensor de trabajo conocido que responda a un analito en concreto. Sabiendo el resultado teórico, se puede concluir si es posible aplicar el método de polarografía, y en caso afirmativo, se podrían conseguir mejores resultados en aplicaciones reales ahorrando en costes.

## 3 Diseño y desarrollo

---

En este capítulo se muestra todo el proceso de diseño y desarrollo del TFM. Se empieza primero haciendo una revisión del sistema embebido que se va a usar: sus características principales y módulos. Seguidamente se detalla el proceso de programación de los módulos y las rampas de potencial desarrolladas según la teoría de polarografía vista anteriormente, y finalmente se explica cómo se van a tomar las medidas.

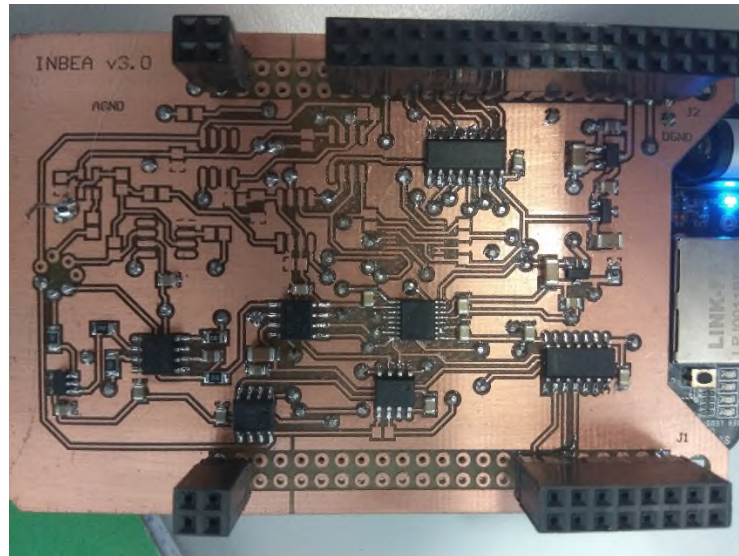
### 3.1 Sistema embebido

En el capítulo 2 se presentó el concepto de potencióstato, y cómo puede ser integrado en un sistema embebido que se haga cargo de todo el proceso de control de los electrodos y la posterior medición de las medidas. En esta subsección se explora la elección del sistema embebido con el que se trabaja en el TFM a partir del potencióstato ya construido con el que se cuenta.

#### 3.1.1 Características del potencióstato y del sistema embebido

Lo primero que hay que tener en cuenta al elegir un sistema embebido son las características con las que cuenta el potencióstato usado para este TFM (figura 3-1):

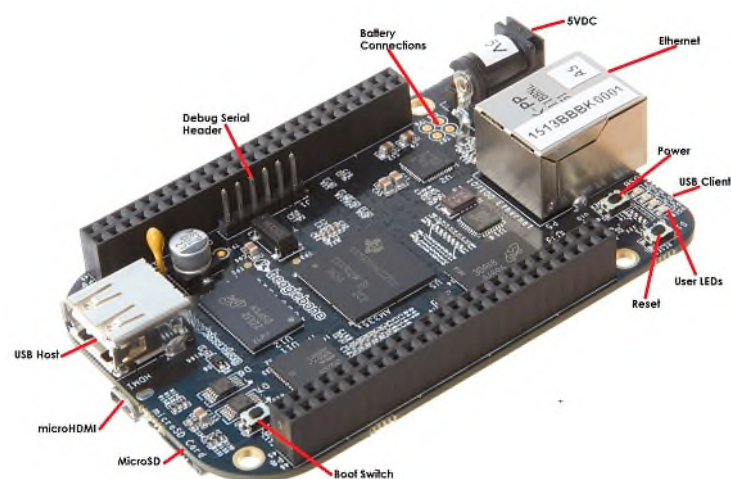
- ADC con 16 bits de resolución, entrada diferencial y protocolo de comunicación SPI. Es el encargado de medir la diferencia de potencial de forma eléctrica y pasarlo a medida digital.
- DAC con 16 bits de resolución y protocolo de comunicación SPI. Sirve para mantener digitalmente un potencial deseado entre los electrodos de trabajo, auxiliar y referencia.
- Potenciómetro con resistencia elevada ( $100\text{ k}\Omega$ ), resolución de 8 bits y protocolo de comunicación SPI. Regulable desde  $75\Omega$  a  $100\text{k}\Omega$  de tal forma que se pueda ajustar la intensidad que pasa por el circuito de medición de diferencia de potencial.
- Amplificador operacional rail-to-rail con alto CMRR. Asegura que la conversión tensión-corriente sea lo más fiel posible a la conversión teórica. Se puede despreciar la corriente de Bias.



**Figura 3-1: Potenciostato construido**

Con estos datos, la elección de la placa usada como sistema embebido queda definida por la necesidad de que tenga protocolo SPI y que pueda realizar en paralelo y automáticamente varias tareas a la vez: la de control de potencial y la de medición.

La placa BeagleBone Black [10] ha sido la elegida como sistema empotrado, principalmente porque su procesador AM355x tiene la capacidad de realizar mediante una unidad programable de tiempo real (PRU) una serie de tareas de control sobre el potenciostato de forma automática. En las siguientes secciones se detalla el funcionamiento de la PRU en el programa desarrollado.



**Figura 3-2: BeagleBone Black**



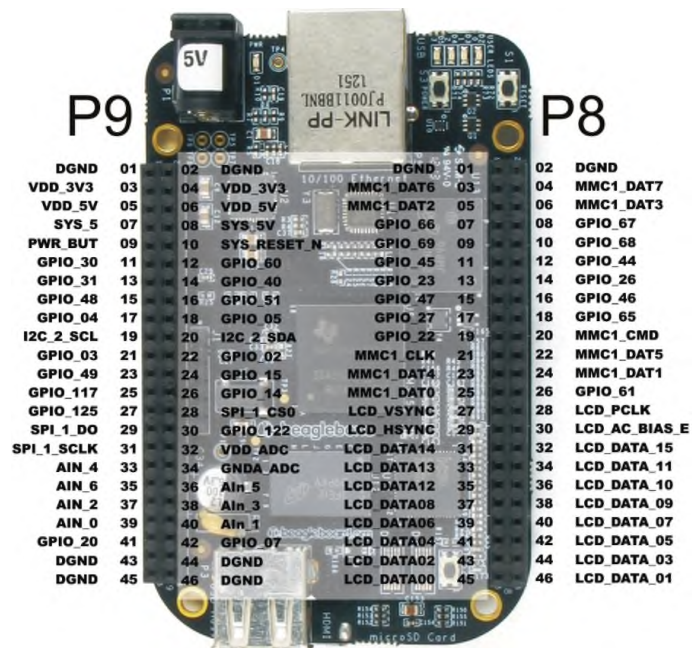
Las características principales de la Beaglebone Black [12] (figura 3-2) son las siguientes:

- Procesador AM355x Cortex A8 de 32 bits, con velocidad de 720MHz (alimentado por DC).
- Memoria RAM de 256 MB y EEPROM de 4 GB
- SPRUH73 de Texas Instruments con arquitectura RISC 32. Es una unidad de procesamiento reducida que permite realizar tareas de forma paralela que de otra forma ralentizarían al procesador. Pensada especialmente para tareas de alta velocidad que requieran una actuación en tiempo real.
- Protocolos de comunicación SPI, I2C, UART, CAN, USB 2.0.
- Soporta display LCD de 24 bits y pantalla táctil.
- Memoria RAM compartida de 64K (accesible por todos los módulos).
- Dos conectores de expansión de 46 pines.
- Alimentación de 5 V o 3,3 V.

Dentro de la SDRAM de la Beaglebone se ha instalado una versión Debian de Linux con la que se trabaja en el TFM. El programa desarrollado se compilará y ejecutará desde el sistema operativo.

### **3.1.2 Conexión del sistema embebido con el potencióstato**

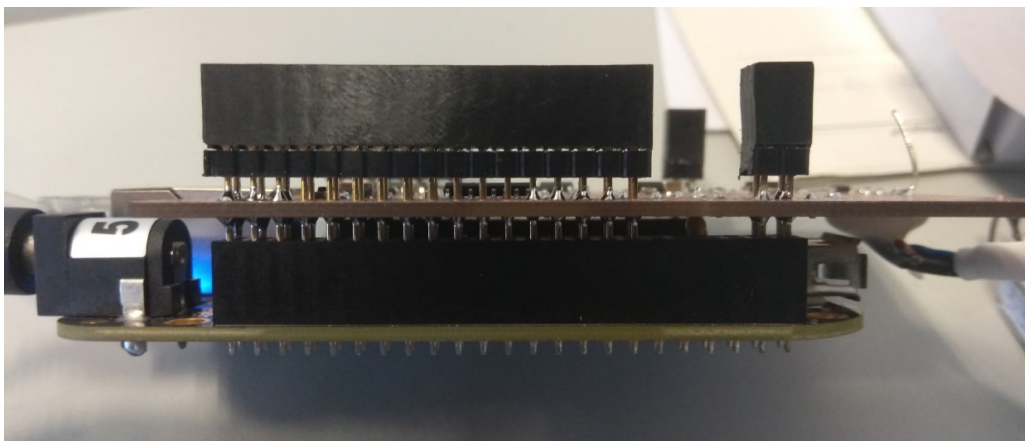
El potencióstato está construido de tal forma que encaje en la serie de 46 pines de la Beaglebone Black, y así se integre como un módulo extra en el sistema embebido. Las conexiones que se han usado se pueden resumir de la siguiente forma (figura 3-3):



**Figura 3-3: Detalle de los pines de la placa BeagleBone Black**

- Fila superior de pines (P9): Pines 1, 3 y 5 para alimentación del potenciómetro y 28, 29, 30 y 31 para el bus de comunicaciones SPI.
- Fila inferior de pines (P8): Pines 7, 8, 9, 10, 11, 13 y 25 como GPIOs.

Para alimentar el potenciómetro se usan los pines 1, 3 y 5 (a la izquierda en la figura 3-3) que tienen las alimentaciones requeridas y de esta forma no se depende de alimentaciones externas que puedan tener referencias de masa diferentes.



**Figura 3-4: Potenciómetro conectado al sistema BeagleBone Black.**

## **3.2 Programación de la placa**

La programación de la Beaglebone se ha realizado en C. Para comenzar la programación de la placa se ha partido de un programa ejemplo simple como punto de partida.

Los módulos que se quieren inicializar y/o programar serán el ADC, el DAC y el potenciómetro del potencióstato. Todos ellos tienen SPI como protocolo de comunicación, por lo que el resto de protocolos de comunicación como I2C, por ejemplo, no serán usados en principio en este TFM, aunque pueden usarse para comunicaciones con otros dispositivos si se quiere expandir la funcionalidad, como por ejemplo realizar una actuación si se dan unas condiciones determinadas.

### **3.2.1 Inicialización del programa**

El programa se divide en dos componentes principales, uno que ejecuta en primera instancia el procesador principal, y un segundo lo ejecuta la PRU. Este segundo subprograma se ejecuta mediante una llamada del principal una vez inicializada la PRU.

El programa principal se dedica principalmente a leer la memoria compartida, que es donde se sacarán todos los datos que el segundo script (manejado por la PRU) escribirá. Una vez leído los datos relevantes de la memoria compartida, el programa principal realizará una serie de cálculos de conversión cuando sean necesarios y sacará por consola los resultados.

El programa secundario es el que realiza la mayoría de las tareas en segundo plano (ejecutándose en la PRU). Una vez iniciado este programa se pasa a inicializar los tres componentes del potencióstato que serán necesarios para aplicar las rampas de potencial simuladas.

Según las especificaciones del ADC, se configura mediante protocolo SPI. Primero se envía un comando de RESET para inicializarlo completamente. Seguidamente se configura el bitrate, que puede ser de la ganancia que ponga el propio usuario. En este caso se ha optado por una ganancia de uno. Finalmente se pone el modo Data Ready como modo activo, y se activa el flag que hace que el ADC del potencióstato lea continuamente.

Cabe mencionar que el ADC tiene dos canales que se pueden configurar de forma completamente separada e independiente. Dado que el potencióstato construido que se posee también cuenta con dos canales diferentes de medida, sería posible medir con dos

modos diferentes si se quisiese, aunque en este TFM sólo se va a usar un canal para realizar la simulación de las rampas de potencial.

Una vez configurado el ADC, se pasa a inicializar el DAC. En este caso se le pasa únicamente por SPI al componente el dato digital que queremos aplicar como potencial. Dado que las rampas de potencial se aplican al DAC, a la hora de comenzar el programa se inicializa a un valor estándar de potencial nulo, aunque más tarde se modificará el valor puesto en el DAC en las rampas correspondientes desarrolladas. De nuevo y al igual que el ADC, el DAC cuenta con dos canales diferentes, aunque para los propósitos de este TFM se usará solo uno de ellos.

Finalmente queda por configurar el potenciómetro: según la hoja de datos correspondiente, se tiene que desactivar primero el Write Protect (WP), y posteriormente configurar el modo TCON (programable). La ecuación que determina la resistencia que tiene el potenciómetro se puede calcular de la siguiente manera (ecuación 3-1):

$$R_{pot} = \frac{100k\Omega \cdot N}{256} + 75\Omega, \quad N \in [0, 256] \quad (\text{ECUACIÓN 3-1})$$

De esta forma se puede observar que se pueden obtener resistencias desde  $75\ \Omega$  hasta  $100\ k\Omega$ , dependiendo del valor que tome N. En un primer momento N se inicializa a 256, pero durante las pruebas se puede probar a cambiar su valor de tal forma que se pueda observar cómo crece o decrece la intensidad medida teniendo este factor en cuenta.

### **3.3 Diseño y desarrollo de las rampas de potencial**

Una vez realizada una primera inicialización de los módulos del potenciómetro, se va a realizar una simulación del método de amperometría cíclica y de la polarografía diferencial de impulsos dentro del programa. Tal y como se vio en el capítulo del estado del arte, esta técnica permite aumentar la sensibilidad de la medida al tener un electrodo de trabajo de gota de mercurio.

Lo que se va a desarrollar como principal tarea y línea de investigación es la programación y posteriores pruebas de las rampas de potencial que simulen el comportamiento de un electrodo de trabajo al aplicarle diferentes parámetros, de tal forma que se pueda observar durante las pruebas mediante barridos de potencial la oxidación y reducción del componente químico que se quiere medir. En las dos siguientes subsecciones se explica la programación y los parámetros de ambas rampas.

### 3.3.1 Voltamperometría de barrido lineal y cíclica

La voltamperometría de barrido lineal, como se ha visto, no tiene las características únicas de la polarografía y no suele contar con sensibilidad suficiente como para usarse en aplicaciones reales que requieran mucha exactitud, pero es una de las metodologías más útiles y sencillas de aplicar, por lo que es una buena aproximación para la simulación de estas rampas de potencial.

En esta técnica el potencial aplicado varía linealmente con el tiempo, desde un potencial inicial  $E_i$  hasta un potencial final  $E_f$  a una velocidad constante. Por lo general, el potencial inicial es uno en el cual no hay electrólisis, es decir, sólo se detecta la corriente residual, realizando el barrido en la dirección apropiada (positiva o negativa según se quiera obtener oxidación o reducción).

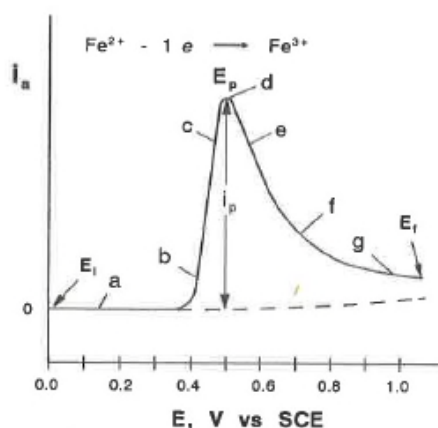
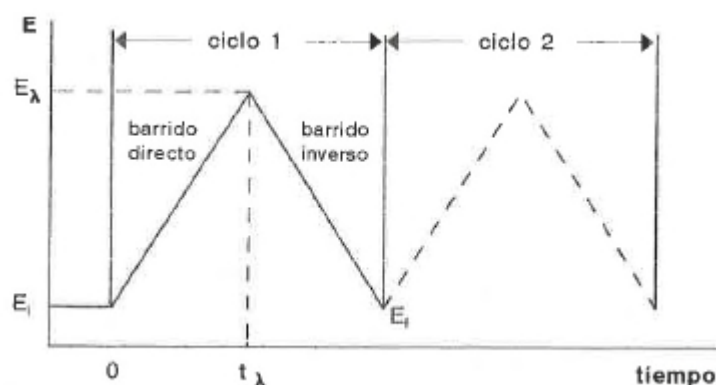


Figura 3-5: Voltamperograma de barrido lineal

Los dos parámetros más importantes desde el punto de vista electroanalítico en la voltamperometría de barrido lineal son la corriente de pico y el potencial de pico medidos [6], como se muestra en la figura 3-5. Según la teoría previa estudiada, también se puede demostrar que la velocidad de barrido influye directamente sobre la corriente de pico, por lo que este hecho se intentará replicar en las pruebas para ver de qué forma afecta.

Un caso particular de barrido lineal es la voltamperometría cíclica. Esta técnica se utiliza como primera medida dada su versatilidad en reacciones electroquímica, y será la utilizada como primera rampa de potencial simulada en este TFM. Consiste en realizar una extensión de la amperometría de barrido lineal, aplicando potencial de forma inversa a la inicial. De esta forma se consigue una señal triangular como la que se puede observar en la

figura 3-6. Aunque el barrido puede finalizar tras el primer ciclo, se puede seguir aplicando el potencial de forma cíclica, lo cual da nombre a este método.



**Figura 3-6: Detalle de voltamperometría de barrido lineal**

Las rampas desarrolladas en este TFM cuentan con la ventaja de que se han hecho completamente parametrizables, de tal forma que se pueda cambiar la velocidad de barrido, el potencial inicial o el potencial inverso, por ejemplo. Los parámetros se escriben en la memoria compartida como variables desde el programa principal, y el programa secundario ejecutado por la PRU los lee de la misma y los usa.

Los parámetros con los que trabaja esta rampa son los siguientes:

- Velocidad de barrido (mV/ms): Tener el incremento en unidades de milisegundos hace que la operativa sea más sencilla al no tener que fraccionar en unidades más pequeñas y además se consigue una sensibilidad lo suficientemente grande al tener las unidades en mV.
- Potencial inicial (mV): Potencial en el cual se inicial el barrido lineal.
- Potencial máximo (mV): Potencial en el cual acaba el barrido lineal y empieza el barrido inverso.
- Potencial final (mV): Potencial donde acaba el barrido inverso. Puede ser el mismo que el inicial o uno distinto.

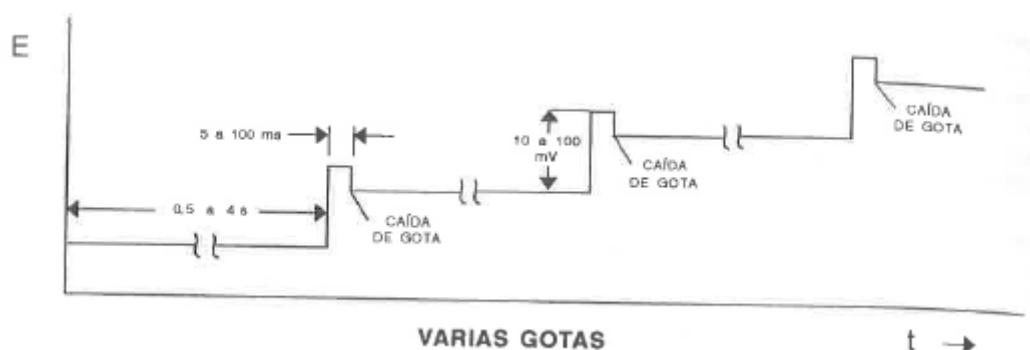
El código puede consultarse en el Anexo B, pero su funcionamiento se puede resumir en la ejecución del barrido lineal y barrido inverso repetidos cíclicamente. Se envía el dato de potencial leído de la memoria compartida al DAC, incrementando cada iteración una cantidad directamente proporcional a la velocidad de barrido. Una vez incrementado el

valor de potencial se espera 1 ms y se vuelve a repetir. Con el barrido inverso ocurre lo mismo, con la salvedad de que el potencial va decreciendo.

El ADC se lee cada milisegundo, de tal forma que se consigan lecturas constantes en cada momento. Para evitar que haya lecturas erróneas por cualquier error del ADC que pudiese surgir, se ha programado la lectura para que se coja el valor mostrado como la media de los últimos 8 ms, de tal forma que un pico o lectura errónea no hagan disparar la lectura correspondiente.

### 3.3.2 Polarografía diferencial de impulsos

Con la primera rampa de potencial programada, se va a programar otra distinta, la que tiene como objetivo demostrar si es posible realizar polarografía diferencial de impulsos mediante rampas de potencial en un potenciostato. Para ello, hay que tener en cuenta la teoría vista en el capítulo 2, donde se explicó en detalle cómo deben realizarse los impulsos para aprovechar la mayor parte de la componente faradaica de la intensidad.



**Figura 3-7: Diagrama del potencial respecto del tiempo en polarografía de impulsos.**

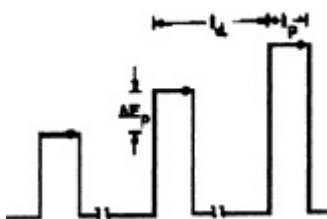
Según la figura 3-7, se pueden observar varios parámetros que serán necesarios para hacer parametrizable la rampa. Estos son los que se han programado como variables en el código:

- Tensión mínima (mV): Será la tensión desde donde empiece la rampa. A esta tensión no debería haber potencial suficiente para que se produzca electrólisis.
- Tensión máxima (mV): Tensión a la cual la rampa termina y se reinicia. Es el valor de potencial más alto que va a tomar un impulso.
- Tiempo bajo (ms): Tiempo en el que se mantiene el potencial  $E_b$  a un valor constante en el que no se produce electrólisis.
- Tiempo alto (ms): Tiempo que dura el impulso. Es un tiempo pequeño en el que se

mide casi toda la corriente faradaica (sin componente capacitiva) y por tanto la sensibilidad es mucho mayor.

- Potencial del impulso (mV): Es la variación de potencial que existe entre el potencial en tiempo bajo o de reposo y el existente en el tiempo alto o de impulso. Este valor determina cuanto es el incremento de potencial del impulso.
- Incremento (mV): Este parámetro es exclusivo de la polarografía diferencial e indica cuanto es el incremento en mV del potencial  $E_b$  cada vez que se produce un impulso.
- Número de impulsos (número entero): Este parámetro indica cuantos impulsos hay en cada iteración de la rampa. Una vez alcanzado este número, se vuelve a empezar desde el potencial mínimo.

Con estos parámetros se puede lograr construir una rampa de potencial que simule tanto polarografía de impulsos estándar como polarografía diferencial de impulsos. Si el parámetro  $i$  que indica el incremento entre impulsos es cero, entonces la rampa de potencial simulada será el caso general de polarografía de impulsos estándar (figura 3-8). Es a partir de un incremento entre impulsos cuando se producen los efectos de la llamada polarografía diferencial vistos en el capítulo 2.



**Figura 3-8: Caso general de polarografía de impulsos estándar**

El programa incluye todas las transformaciones de parámetros necesarias. Por ejemplo, el incremento del impulso viene dado en mV para que los parámetros sean lo más sencillos posibles a la hora de que el usuario los introduzca. Sin embargo, el DAC funciona a 16 bits de resolución por lo que es necesario hacer una transformación del valor del incremento en mV al valor digital en 16 bits.

Una de las situaciones que podrían darse es la de superar la tensión máxima introducida por el usuario si el número de impulsos introducido hace que tras varias iteraciones se supere el valor de esa tensión máxima. En ese caso existe un control de error en la rampa que en la práctica si el número de impulsos introducido es demasiado alto, la rampa se



reinicie al llegar el potencial del impulso al valor de la tensión máxima (en lugar de dar más impulsos en zona de saturación).

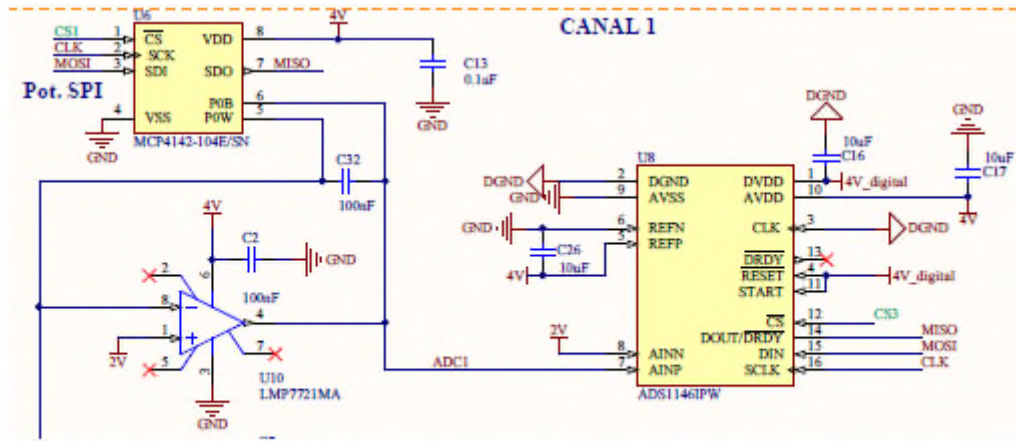
La tensión máxima que soporta el DAC es de 4 V. A partir de 4 V se satura, por lo que se ha limitado a este valor lo que se puede introducir como tensión máxima. Además, tampoco se pueden introducir tensiones negativas, por lo que la tensión mínima no puede bajar de 0 V en ningún caso.

Para leer el ADC con los datos de intensidad se va a aplicar la misma técnica que con la rampa de barrido lineal: se leen ocho muestras del ADC en lugar de una sola para reducir considerablemente la probabilidad de una lectura errónea. Cada muestra se lee tras un intervalo de 1ms en los últimos 8 ms de impulso. Además, se va a medir la lectura del ADC en los últimos 8ms del potencial  $E_b$  (donde no se produce electrólisis) para que se puedan observar en las pruebas con mayor claridad la diferencia de intensidad y variaciones en la sensibilidad entre una lectura y otra.

### **3.3.3 Cálculo de la intensidad**

Las rampas han quedado programadas para ser simuladas y probadas, sin embargo, todavía falta una tarea importante por hacer. Las lecturas que da el ADC del potencióstato son el potencial que hay en el electrodo de trabajo, pero como el ADC envía a la placa un número digital, todavía falta transformar ese valor digital al valor real de intensidad, que es lo que se quiere medir.

Para ello, hay que consultar el esquemático del potencióstato usado en este TFM, para ver qué conexiones se producen entre los diferentes componentes y cómo está todo conectado. En definitiva, hay que resolver el circuito interno para obtener el resultado real de la intensidad que provee el ADC. En la figura 3-9 se puede observar un detalle del esquemático que es la parte que interesa para calcular la intensidad medida.



**Figura 3-9: Detalle del esquemático usado para calcular la intensidad.**

Como se puede observar, cuando el electrodo se polariza produce un voltaje que llega al amplificador operacional. El circuito del amplificador está montado como un transformador de voltaje-intensidad. Debido al voltaje de 2 V situado en la entrada positiva del AO, la fórmula final del voltaje a la salida del circuito se puede ver en la ecuación 3-2.

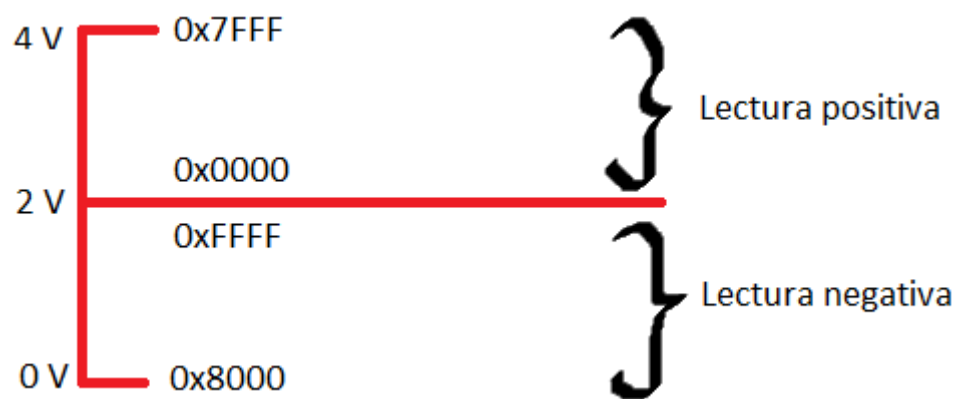
$$V_{out} = -I \cdot R + 2V \quad (\text{ECUACIÓN 3-2})$$

Finalmente hay que tener en cuenta que la  $R_v$  es la resistencia del potenciómetro digital, que habrá que sustituir por la fórmula que se vio en la ecuación 3.1. Con todos los datos, la intensidad se despeja quedando la expresión final que se usará como cálculo de la intensidad (ecuación 3-3).

$$I = - \frac{V_{out} - 2V}{R_v} \quad (\text{ECUACIÓN 3-3})$$

El voltaje  $V_{ADC}$  es un número digital a la salida del ADC y hay que transformarlo en voltaje eléctrico para poder operar con él en la ecuación 3-3. Según la hoja de datos del ADC, la entrada es diferencial, de tal forma que se restan 2 V (según el esquemático) al voltaje resultante a la salida del amplificador operacional. Con este escenario, y dado que el voltaje resultante puede ir desde 0 a 4 V, todo aquel voltaje menor a 2 V resultará en una lectura negativa del ADC.

En la figura 3-10 se puede observar qué rangos de valores tomará el ADC dependiendo del voltaje a la salida del AO.



**Figura 3-10: Lectura del ADC para un voltaje de entrada en el rango permitido**



## 4 Pruebas experimentales y resultados

---

Con todo el desarrollo y programación de la aplicación realizado se va a pasar a realizar las medidas y pruebas necesarias, en primer lugar para asegurarse de que la aplicación funciona correctamente y posteriormente para verificar qué resultados arrojan las rampas de potencial desarrolladas en comparación con la medida estándar con potencial constante en 2 V. Para ello, se va a seguir una serie de pruebas previas que servirán para observar cómo se producen las reacciones de analito en los sensores usados.

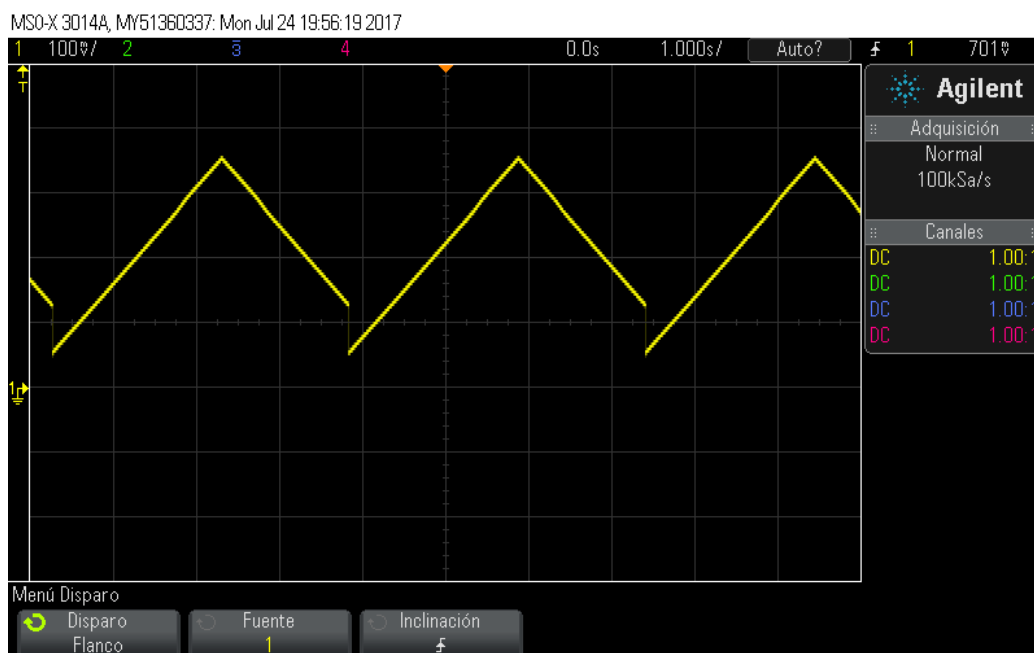
### ***4.1 Configuración inicial y pruebas previas de las rampas***

Para comenzar la fase de pruebas se han mostrado inicialmente en el osciloscopio las dos rampas totalmente parametrizables desarrolladas en el programa, de tal forma que antes de hacer las pruebas prácticas se compruebe que ambas funcionan correctamente.

En primer lugar, se ha probado la rampa de voltamperometría cíclica. Dado que la reacción del compuesto químico en la lectura del sensor puede durar varios segundos, lo ideal es que la rampa tenga una escala de crecimiento lineal muy lenta, del orden del minuto o varios minutos. Sin embargo, para poder mostrarla en el osciloscopio de tal forma que se pueda comprobar su correcto funcionamiento, se ha optado por hacer las pruebas de esta rampa con los siguientes parámetros (figura 4-1):

- Tensión inicial: 0 V
- Tensión de pico: 4 V
- Tensión final: 1 V
- Velocidad de barrido lineal: 3 mV/ms

De esta forma se realiza un barrido completo en apenas unos tres segundos, y es fácilmente visible la forma de onda en un osciloscopio. La tensión final es distinta a la inicial para poder comprobar que efectivamente los parámetros están bien configurados y que la rampa se podría hacer totalmente configurable. Sin embargo, la mayoría de las pruebas experimentales que se suelen hacer son con la misma tensión inicial y final (barridos simétricos).



**Figura 4-1: Prueba de rampa de voltamperometría cíclica**

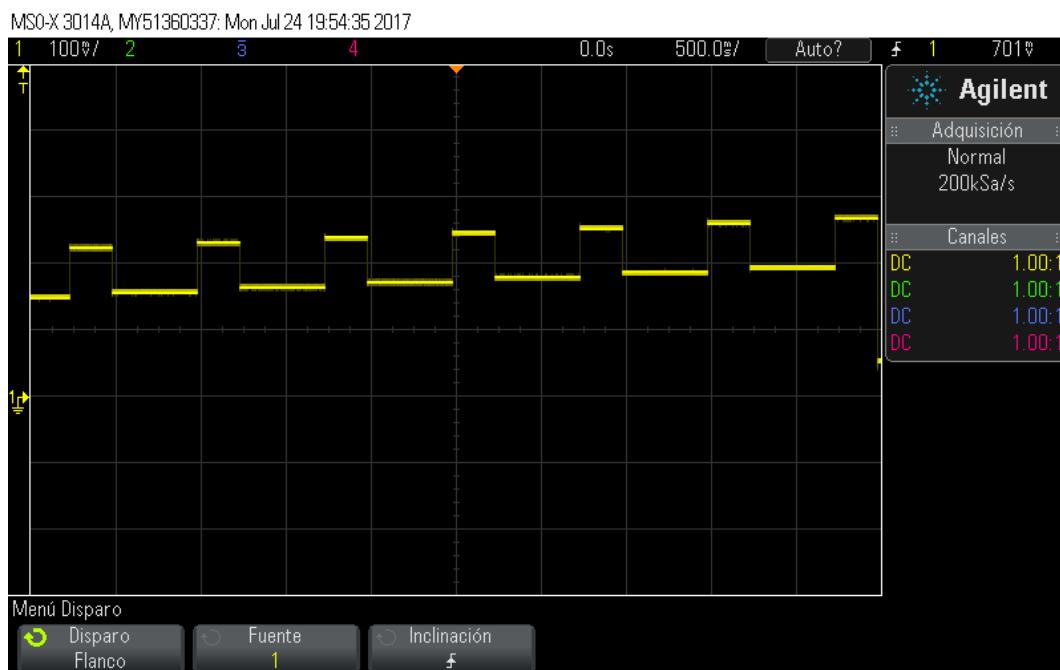
Para las pruebas experimentales el parámetro de velocidad de barrido tendrá unidades de mV/s, de tal forma que se puedan alcanzar velocidades lo suficientemente lentas.

La otra rampa programada es la de polarografía de impulsos. Esta segunda rampa no se va a probar de forma experimental con el sensor bioenzimático en este TFM debido a que el sensor usado para las pruebas prácticas no contiene la gota de mercurio necesaria para que la polarografía funcione correctamente, así que se ha optado por dejar programada la rampa y comprobar su correcto funcionamiento, pero dejar esta última como trabajo futuro cuando se cuente con un electrodo de gota de mercurio más especializado en el laboratorio.

Se ha realizado una prueba en el osciloscopio de la misma forma que se ha hecho con la de voltamperometría cíclica para comprobar su correcto funcionamiento. Al ser totalmente parametrizable, se han asignado los parámetros de la siguiente forma:

- Voltaje inicial: 0 V
- Voltaje final: 4 V
- Amplitud del impulso: 1 V
- Incremento entre impulsos: 100 mV
- Saltos: 25
- Tiempo potencial constante: 500 ms
- Tiempo impulso: 250 ms

En la figura 4-2 se puede observar un detalle de la onda a lo largo de varios segundos. Los impulsos se tienen que hacer de una duración muy específica en la práctica para que coincidan con la gota del compuesto químico, pero dado que esta rampa solo se va a probar de forma teórico los tiempos de potencial constante y de impulso se han puesto arbitrariamente en estas pruebas.



**Figura 4-2: Prueba de rampa de polarografía de impulsos**

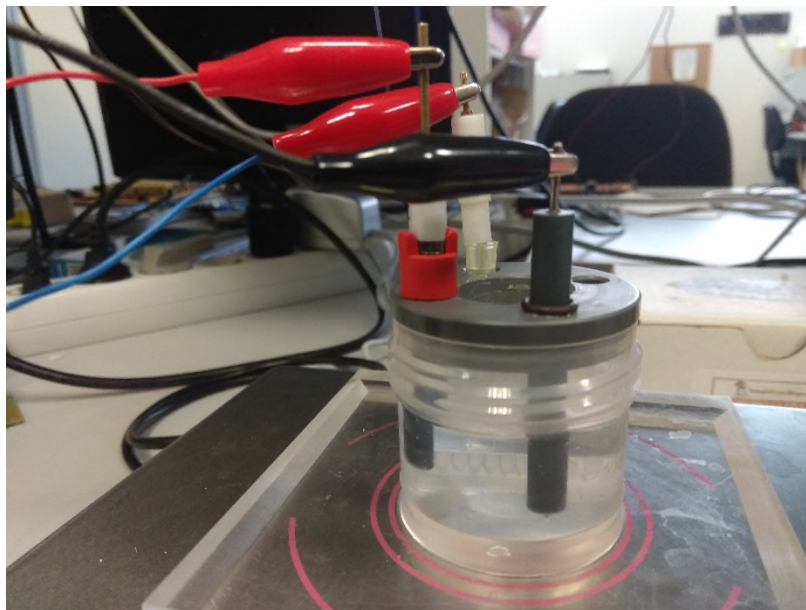
## **4.2 Pruebas previas con el compuesto químico**

Con las rampas ya correctamente configuradas, se ha comenzado a hacer pruebas experimentales con el compuesto químico (sales de ferrita) con el que se cuenta en el laboratorio. Para estas pruebas previas se ha usado un potenciostato industrial llamado InBea, que ya cuenta con un software propio, para comprobar que tanto el sensor como los electrodos de trabajo y referencia están comportándose de la forma esperada. Si los resultados de estas pruebas son afirmativos, se pasará a hacer las pruebas reales con las rampas desarrolladas en el TFM y el potenciostato del sistema embebido.

En la figura 4-3 se puede observar un detalle de cómo se prepara la muestra para ser medida. Los pasos a seguir son los siguientes:

1. Se rellena el recipiente de medida con agua.
2. Se colocan los tres electrodos de medida (trabajo, auxiliar y de referencia).
3. Se empieza a tomar medidas hasta que la muestra se estabiliza.

4. Se echa una unidad (25  $\mu$ l) del compuesto químico en el agua.
5. Se mide la reacción del sensor al cambio en el compuesto.

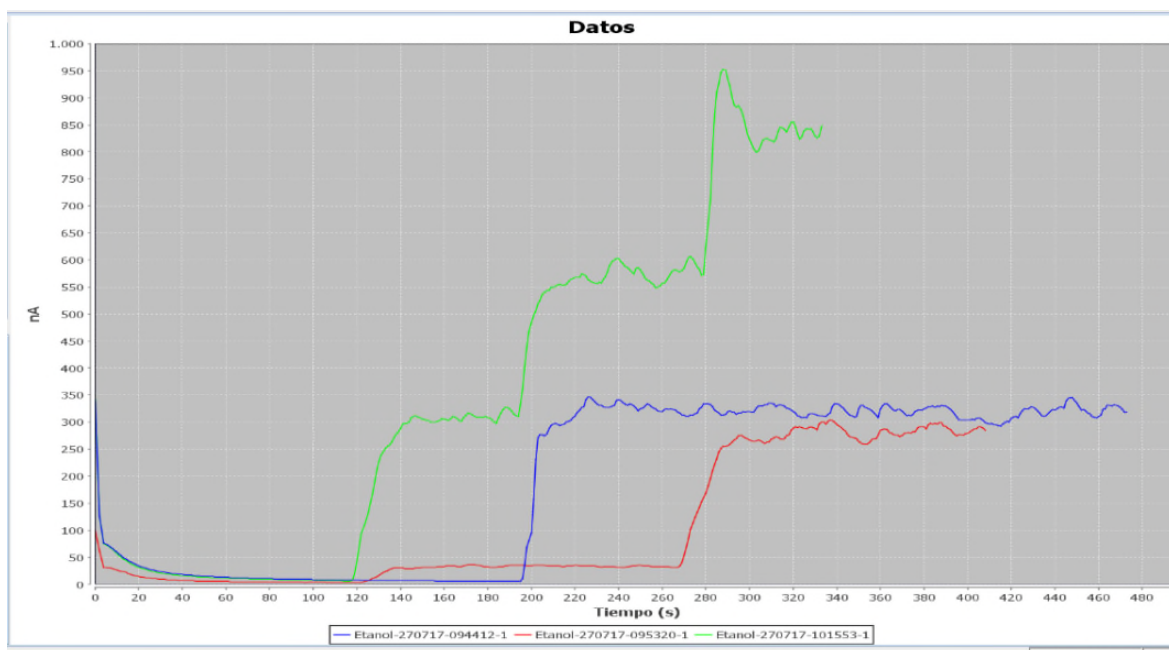


**Figura 4-3: Preparación del compuesto en el potenciostato InBea**

El sensor de referencia usado está en contacto interno con cloruro férrico, mientras que el de trabajo y el auxiliar se pueden medir directamente al contacto de la muestra química.

Las pruebas que se han realizado a continuación se han hecho con el software propietario del potenciostato InBea, y han servido para asegurar el correcto funcionamiento de los tres electrodos usados, y ver si existe alguna anomalía previa a las pruebas experimentales con la placa que se harán después. En la figura 4-4 se puede observar los resultados de la gráfica, donde el eje vertical es la intensidad medida, y el eje horizontal el tiempo del experimento.





**Figura 4-4: Pruebas con el software del potenciostato InBea**

Las pruebas con el potenciostato InBea arrojan los siguientes resultados:

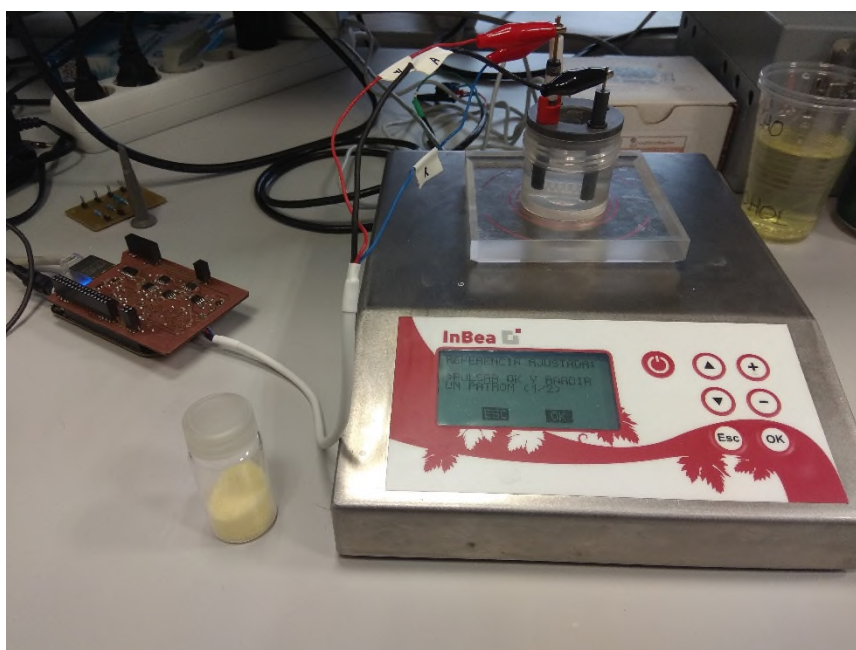
- Al principio del experimento siempre lleva un tiempo estabilizar la medida a unas pocas decenas de nA. El tiempo puede variar según la limpieza del sensor y la muestra pero suele llevar del orden de unos 2 minutos.
- Una vez se incluye una gota de sales de ferrita disuelta en la muestra química, la medida se dispara varios cientos de nA.
- Una vez estabilizada la muestra tras la gota añadida, se encuentra un ruido mucho mayor en la medida que antes de que se produjese la reacción. El ruido se puede corregir con técnicas de reducción de ruido, ya que no es un ruido muy grande, pero habría que tenerlo en cuenta para el uso en aplicaciones reales que requieran medidas con mayor exactitud.
- En algunas ocasiones de forma aislada, como se puede observar en la gráfica verde (figura 4-4) se pueden producir sobreoscilaciones en la medida inmediatamente después de echar la gota en el compuesto químico, volviendo al estado normal en unos 15 o 20 segundos.

Estos experimentos previos con el software InBea han servido para orientar y conocer la forma en la que la reacción debería comportarse cuando se aplique la medida experimental con la placa y el sistema embebido usado en el TFM.

## 4.3 Pruebas experimentales

### 4.3.1 Preparación y pruebas con el sensor de alcohol

En la figura 4-5 se puede ver cómo se conecta el potenciostato del sistema embebido a los electrodos para tomar las medidas experimentales. En este caso el potenciostato industrial InBea no se utiliza más que para remover la muestra y que quede mezclada. El programa corre en el Linux de la placa, y los datos obtenidos se guardan en un txt llamado “resultados.txt” (el código se puede consultar en el Anexo B), el cual se procesará después de tomar las medidas mediante un programa en Matlab que saca las gráficas finales.

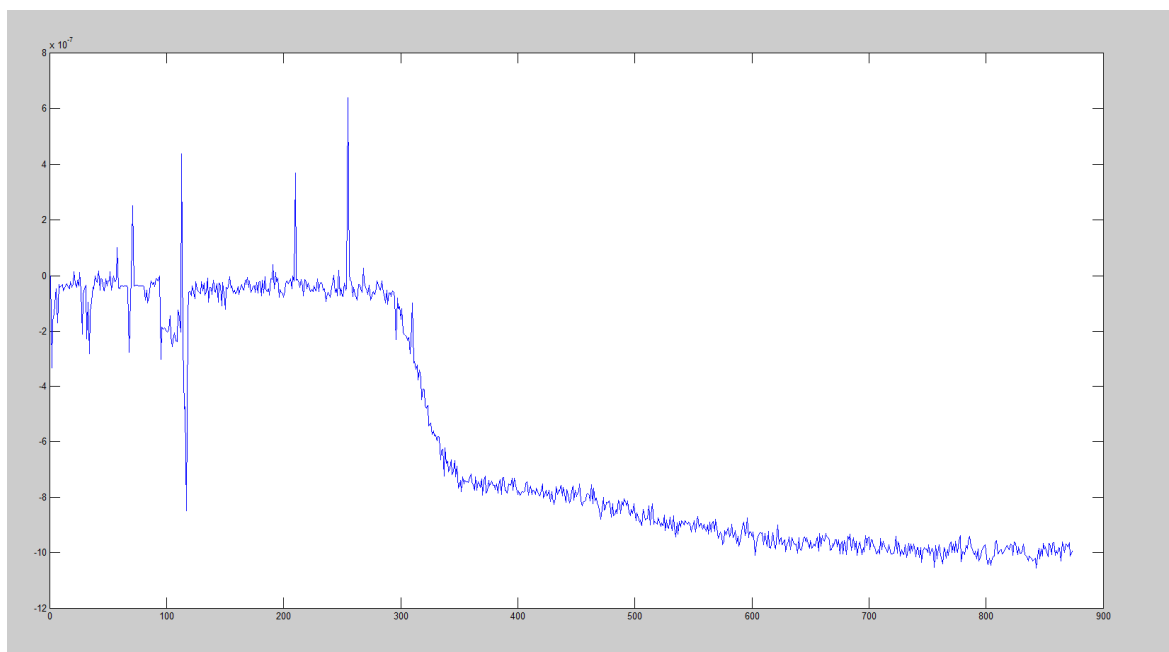


**Figura 4-5: Preparación de la medida experimental sobre el sistema embebido**

Antes de comenzar las pruebas experimentales, es conveniente mencionar que, durante las primeras pruebas de este TFM, el sensor y el analito usados fueron completamente diferentes a los actuales: se usaba un sensor que requería una muestra química neutra de etanol, en lugar de agua, y que respondía a las variaciones de gotas de alcohol, en lugar de sales de ferrita. Además, el sensor requería de mantenimiento en un lugar frío, como una nevera, lo que a la postre llevó a una degradación del mismo. Se optó entonces por cambiar al sensor de sales, que era más sencillo de usar para las pruebas, pero ocasionaba el mismo tipo de reacción de oxidación/reducción en la muestra, que es lo que realmente se busca.

Se ha incluido en la figura 4-6 una gráfica de la respuesta del sensor de alcohol respecto al tiempo cuando se le aplica un potencial constante de 2 V en la placa. Esta fue la primera

prueba experimental con la placa del TFM tomada, y aunque no sirva para las pruebas con el sensor de sales de ferrita, es conveniente añadirla de tal forma que se puedan comparar ciertos aspectos de la respuesta de un sensor y otro.



**Figura 4-6: Prueba experimental con el sensor de alcohol.**

En la gráfica 4-6 se mide la intensidad (eje vertical en A) frente al tiempo (eje horizontal en s). En el caso del sensor de alcohol la intensidad que medía el sensor era de unos pocos nA negativos, y cuando se le añade una gota de disolución de alcohol en el segundo 300 del experimento se produce una caída de cientos de nA negativos. Como se verá después, esto contrasta con el sensor de sales de ferrita usado posteriormente, donde se trabaja con intensidades positivas por la forma en la que mide el propio sensor.

Se puede observar también en la gráfica 4-6 varios picos puntuales al principio del experimento, durante la fase de estabilización, tanto positivos como negativos. Esto se debe a que en las primeras pruebas no se muestra el promedio de las últimas medidas tomadas, sino que se tomaba la medida del ADC directamente, lo que ocasionaba picos de ruido puntuales que se han solventado en las pruebas con el sensor de sales.

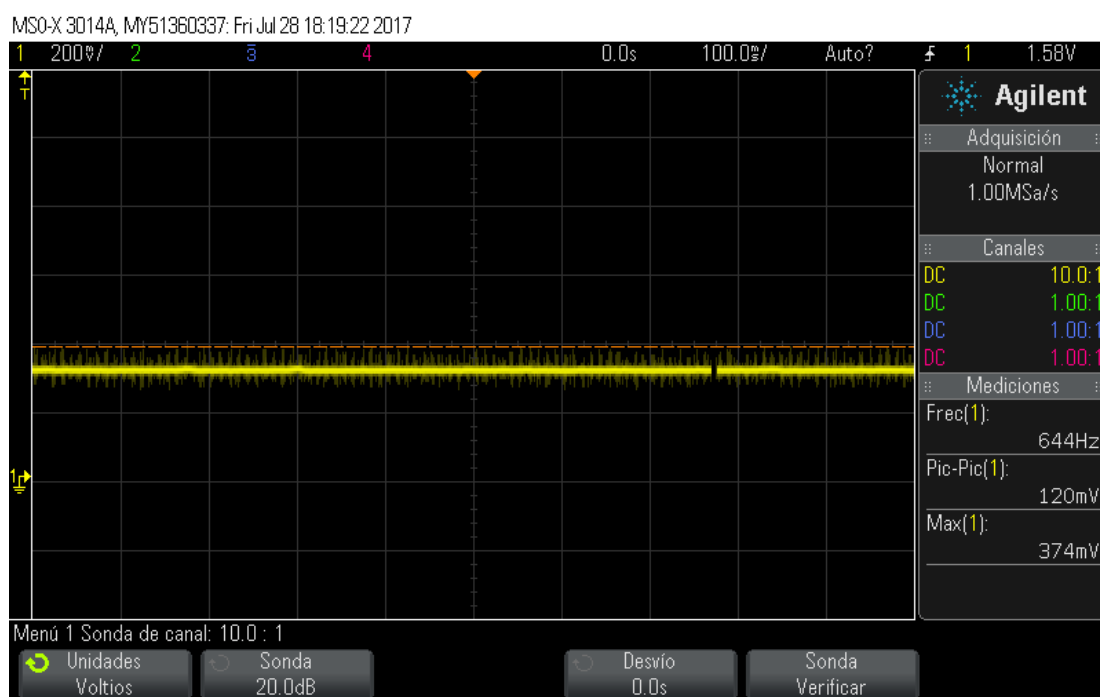
#### **4.3.2 Prueba de potencial constante con el sensor de sales**

Una vez cambiado el sensor de alcohol por las limitaciones anteriormente mencionadas, se han comenzado a hacer todas las pruebas que se tenían previstas con el sensor de sales de ferrita.

En la subsección 4.2 se ha podido observar cómo se comporta el sensor de sales al contacto con el analito, según las pruebas realizadas con el software del potenciostato InBea. Lo que se quiere comprobar con esta primera prueba experimental es la replicación de ese comportamiento usando el programa desarrollado en la placa.

Se ha configurado el programa para que aplique un potencial constante que sea el umbral en el que se produce la reacción. De esta forma, se puede sacar los resultados de oxidación/reducción del compuesto al contacto con una gota de sales de ferrita respecto al tiempo. Es el mismo experimento que se hizo a su vez con el sensor de alcohol.

En la figura 4-7 se puede ver como el potencial aplicado es de aproximadamente 350 mV. Este valor concreto se conoce gracias al suministrador del sensor de sales de ferrita, y será aproximadamente el umbral donde se pueda el incremento de la intensidad respecto al tiempo.

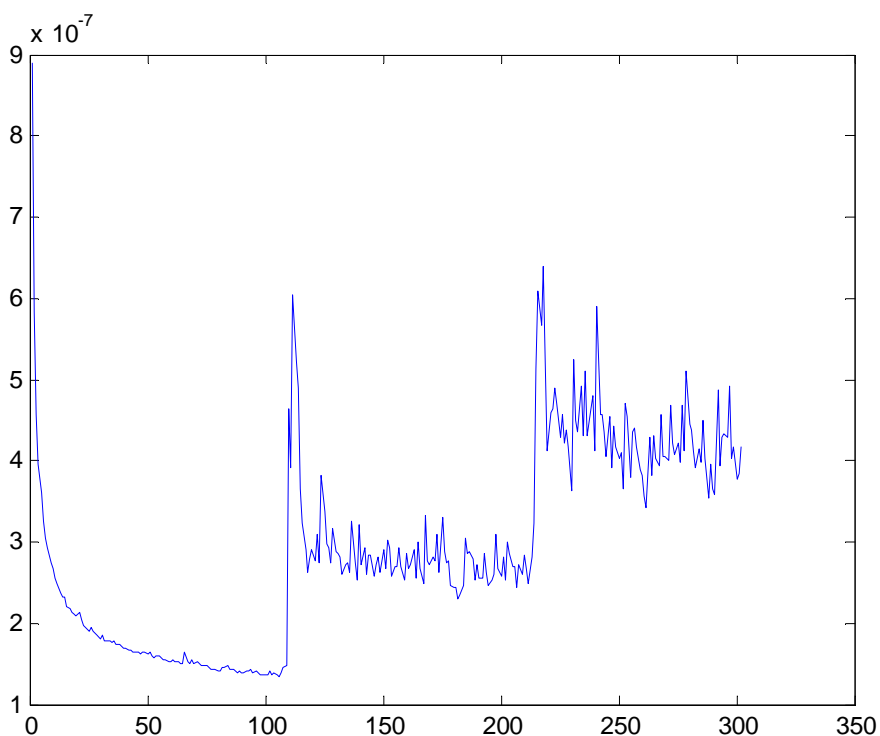


**Figura 4-7: Aplicación de potencial constante al sensor de sales de ferrita**

Los resultados de la prueba experimental realizada se pueden consultar en la figura 4-8. La duración de la prueba es de unos 300 segundos (eje horizontal de la gráfica), que se dividen de la siguiente manera:

1. Estabilización de la muestra neutra hasta llegar a unos 50 nA. Esta fase dura unos 100 segundos.

2. Reacción del sensor a la gota de sales de ferrita introducida en la muestra. Se produce una sobreoscilación grande y luego se estabiliza en torno a los 300 nA. Esta fase comienza a los 110 segundos.
3. A los 210 segundos se introduce una segunda gota de sales de ferrita que hace volver a sobreoscilar la respuesta inmediata del sensor pero de forma más moderada. Se estabiliza poco después en unos 400-450 nA aunque con bastante ruido.



**Figura 4-8: Prueba experimental de potencial constante con 2 gotas de sales de ferrita**

Una de las principales diferencias del nuevo sensor respecto al antiguo de alcohol es una gran cantidad observable de ruido una vez que se añade analito en la muestra. Con correcciones de ruido se podrían arrojar resultados más fiables y precisos, aunque en este TFM no se ha desarrollado una técnica para ello.

#### **4.3.3 Rampas de potencial aplicadas en el sensor de sales**

Seguidamente se van a realizar las pruebas experimentales principales de este TFM, que son aquellas en las que se mide la reducción/oxidación del sensor con una determinada concentración de sales cuando se le aplica una rampa de potencial.

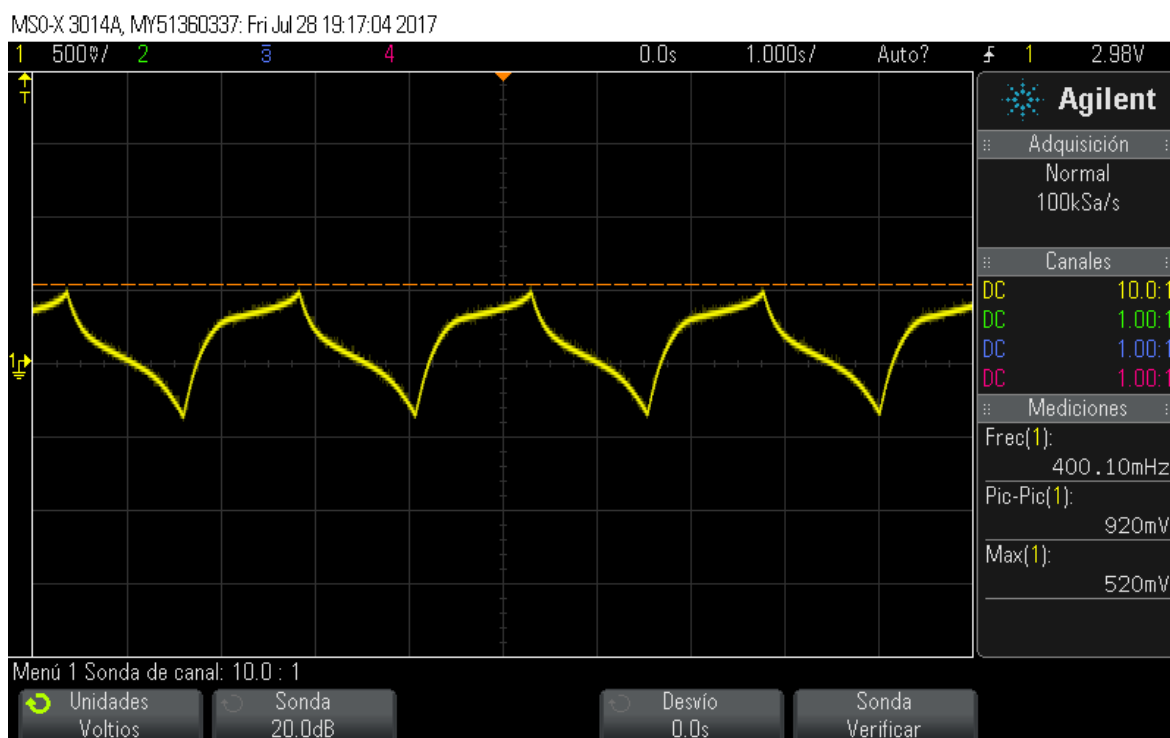
Como se explicó al inicio de este capítulo, se van a realizar las pruebas prácticas con una rampa de voltamperometría cíclica, aunque no con la rampa desarrollada de polarografía de impulsos debido a las limitaciones del equipamiento y recursos disponibles. Sin embargo, esta última rampa ha quedado programada, simulada y lista para futuros experimentos al margen de este TFM.

Con la documentación previa dada que se conoce del sensor de sales, se sabe que la reacción se produce con unos 350 mV de potencial aplicado al sensor. Por ello se ha decidido que las pruebas se hagan con una rampa que vaya de -500 mV a 500 mV de potencial aplicado. Para ello se han asignado los parámetros deseados en el programa para la rampa:

- Tensión mínima: 1500 mV
- Tensión máxima: 2600 mV
- Tensión final: 1500 mV
- Incremento: 10 mV/s

La tensión mínima y la máxima vienen dadas en torno a 2 V, que es el potencial nulo aplicado debido a cómo está construido el potencióstato, tal y como se vio en el capítulo 3.3. Tensiones menores a 2 V equivalen a potencial aplicado negativo, y las superiores uno positivo. El incremento se ha puesto en 10 mV/s para que la rampa tarde lo suficiente en acabar como para ver la reacción en tiempo real. De esta forma, el barrido completo dura unos 5 minutos.

Antes de comenzar las pruebas con diferentes disoluciones de sales, se va a comprobar, mediante una sonda de osciloscopio en el electrodo que el potencial aplicado es el correcto. En la figura 4-9 se puede observar el resultado.



**Figura 4-9: Rampa de potencial de -500mV a 500mV vista en el electrodo**

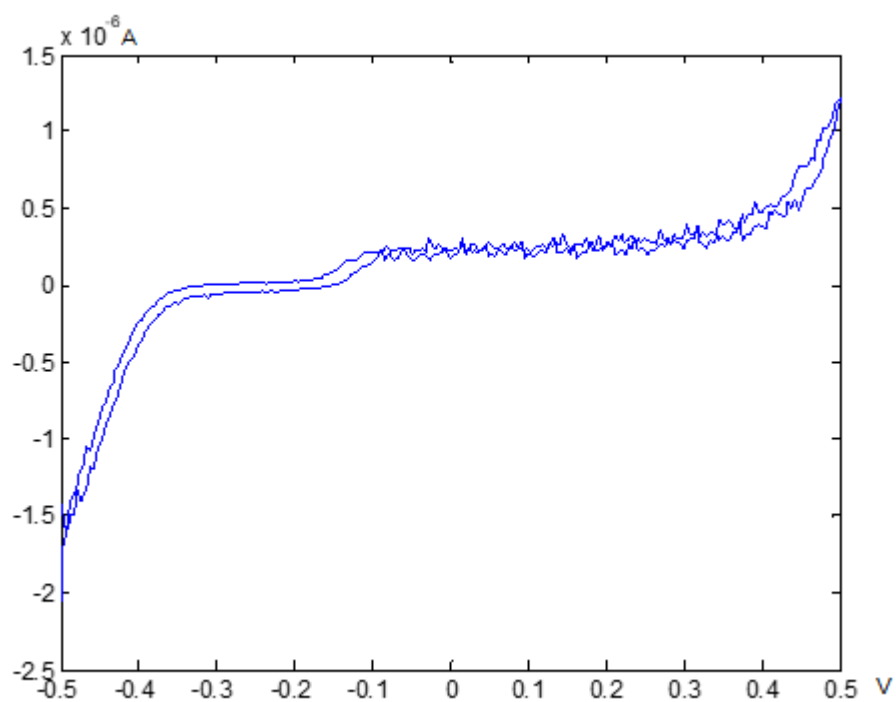
Para esta comprobación se cambió el incremento de potencial a lo largo del tiempo a un valor lo suficientemente rápido que permitiese observar con claridad la rampa en el osciloscopio, aunque para las pruebas posteriores se usará el valor concreto de 10 mV/s.

#### ***4.3.3.1 Rampa de potencial aplicada a una disolución con una gota de sales de ferrita***

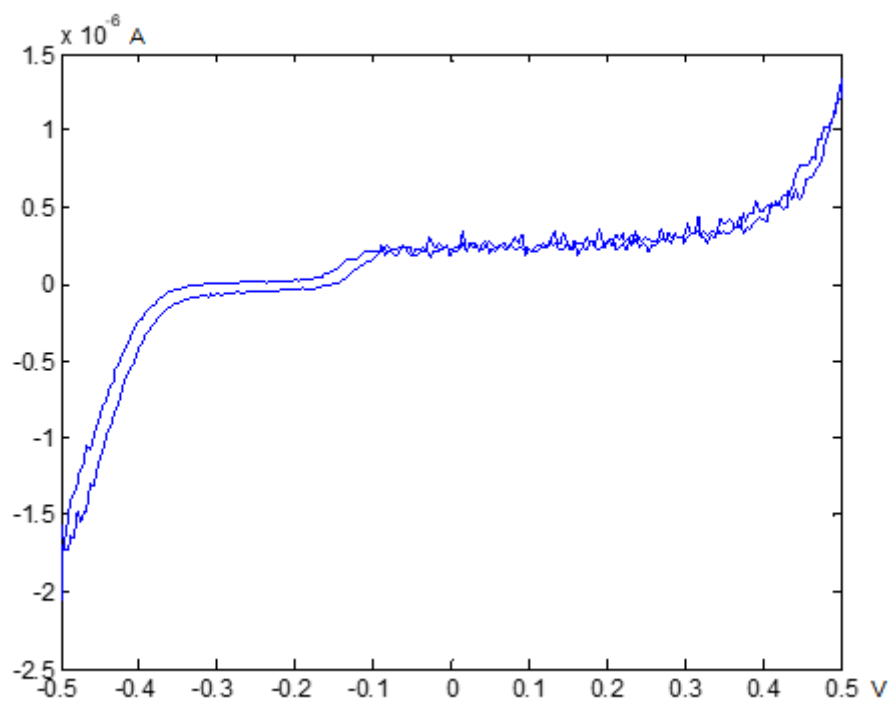
Las rampas se van a aplicar con diferente cantidad de analito en la muestra, para observar el cambio que se produce en la intensidad medida cuando hay mayor concentración de sales.

Para comprobar con certeza que las gráficas obtenidas son correctas, se van a realizar 2 experimentos iguales por cada disolución. En este TFM se han realizado las pruebas experimentales con una, dos y cuatro gotas de 25  $\mu$ l.

En las figuras 4-10 y 4-11 se pueden observar los resultados de aplicar la rampa de potencial a una disolución de una gota de sales de ferrita.



**Figura 4-10: Primer experimento al aplicar la rampa de potencial a una disolución con una gota de sales de ferrita**



**Figura 4-11: Segundo experimento al aplicar la rampa de potencial a una disolución con una gota de sales de ferrita**



Para este experimento se añadió una gota de sales de ferrita, se dejó estabilizar el compuesto, y posteriormente pasados unos minutos se hizo un barrido completo de potencial con la rampa. Ambos experimentos muestran resultados casi idénticos en forma y ruido, lo que confirma que el comportamiento del sensor frente a una disolución concreta es bastante preciso.

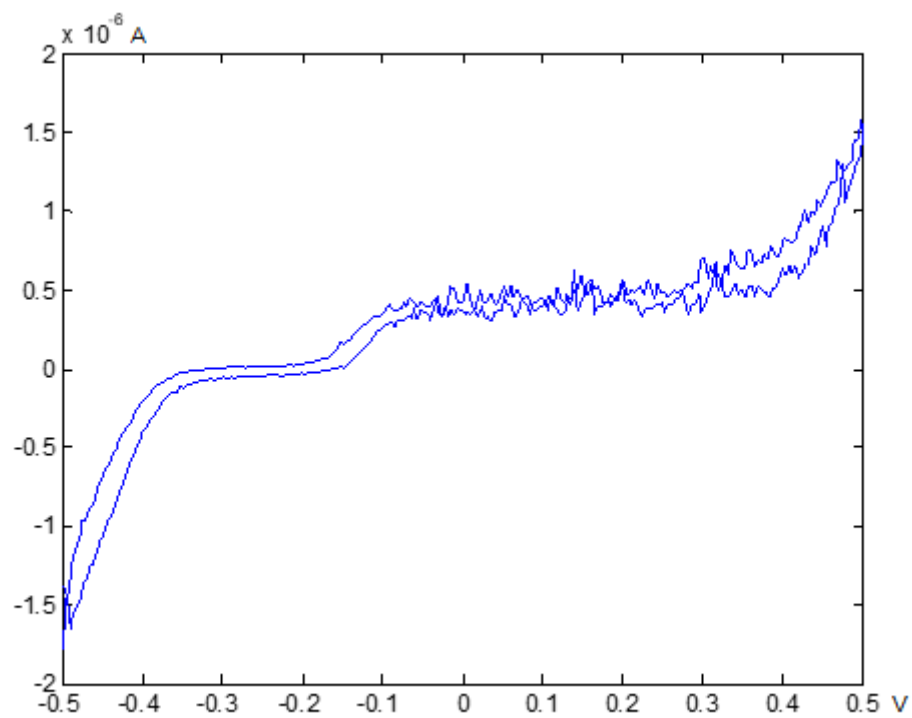
En el eje horizontal se representa el barrido de potencial (desde -500 mV hasta 500 mV), mientras que en el eje vertical se representa la intensidad medida, que depende, en primer lugar, de la concentración de analito y en segundo lugar, del potencial aplicado a la muestra.

En esta prueba se han concluido los siguientes puntos importantes:

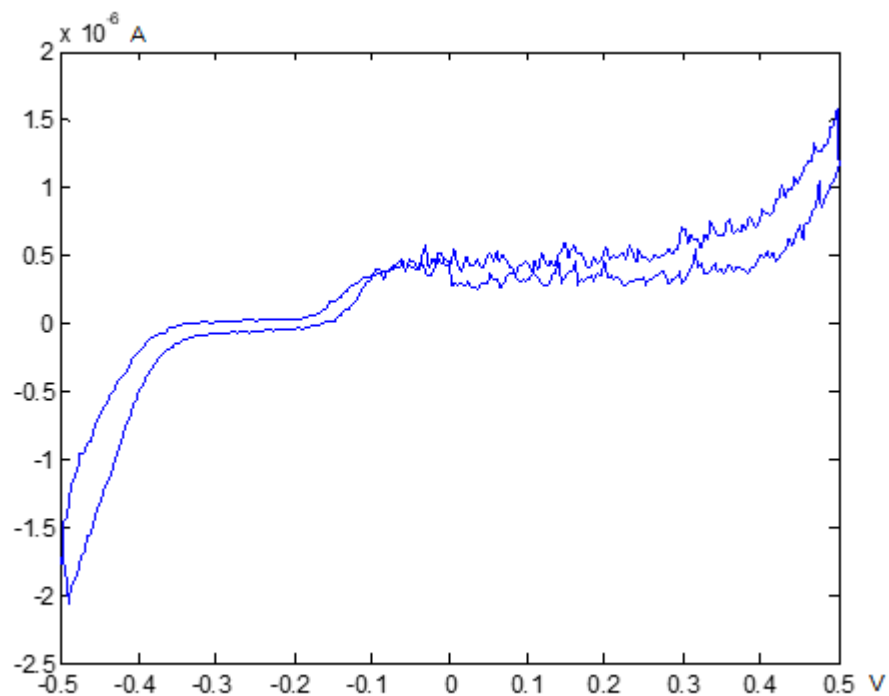
- El máximo de intensidad medida se alcanza al final del barrido, cuando la reacción de oxidación se ha producido. En este experimento en particular este valor alcanza aproximadamente 1  $\mu\text{A}$ .
- De forma análoga, el punto de menor intensidad se produce en el otro extremo del barrido lineal. Cuando se produce la reducción, la intensidad baja aproximadamente a -1,5 o -2  $\mu\text{A}$ . Por tanto, se puede concluir que no son “simétricas” en intensidad las reacciones, ya que la reducción muestra valores más negativos en su máximo que la oxidación.
- Cuando se empieza a producir la oxidación, alrededor de 0 V aparece el ruido propio de la presencia de las sales que se vio en las pruebas previas y en las pruebas con el software del potenciostato InBea. Esto por tanto confirma la prueba teórica realizada anteriormente.
- Las medidas tomadas en el barrido de subida y el de bajada no son exactamente iguales sino que difieren algunas decenas de nA. Esto se produce por la histéresis propia del compuesto.

#### ***4.3.3.2 Rampa de potencial aplicada a una disolución con dos gotas de sales de ferrita***

Se van a replicar las dos pruebas del apartado anterior, pero esta vez para dos gotas de sales de ferrita en la muestra, en lugar de una. En las figuras 4-12 y 4-13 se pueden ver los resultados obtenidos.



**Figura 4-12: Primer experimento al aplicar la rampa de potencial a una disolución con 2 gotas de sales de ferrita**



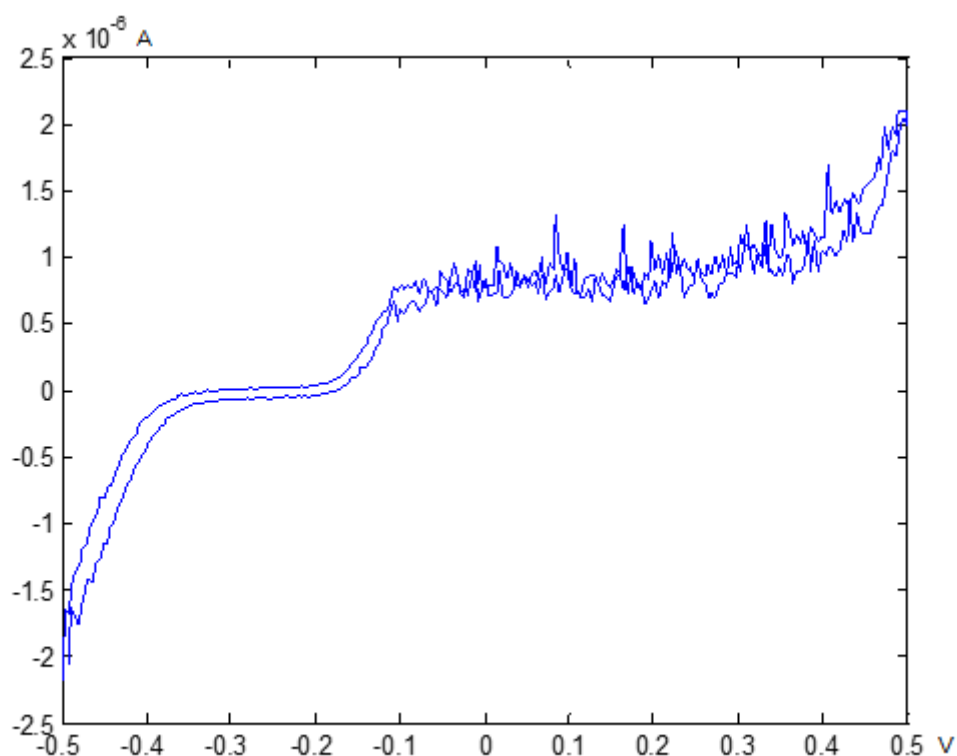
**Figura 4-13: Segundo experimento al aplicar la rampa de potencial a una disolución con 2 gotas de sales de ferrita**

Las principales diferencias observables en este segundo experimento son las siguientes:

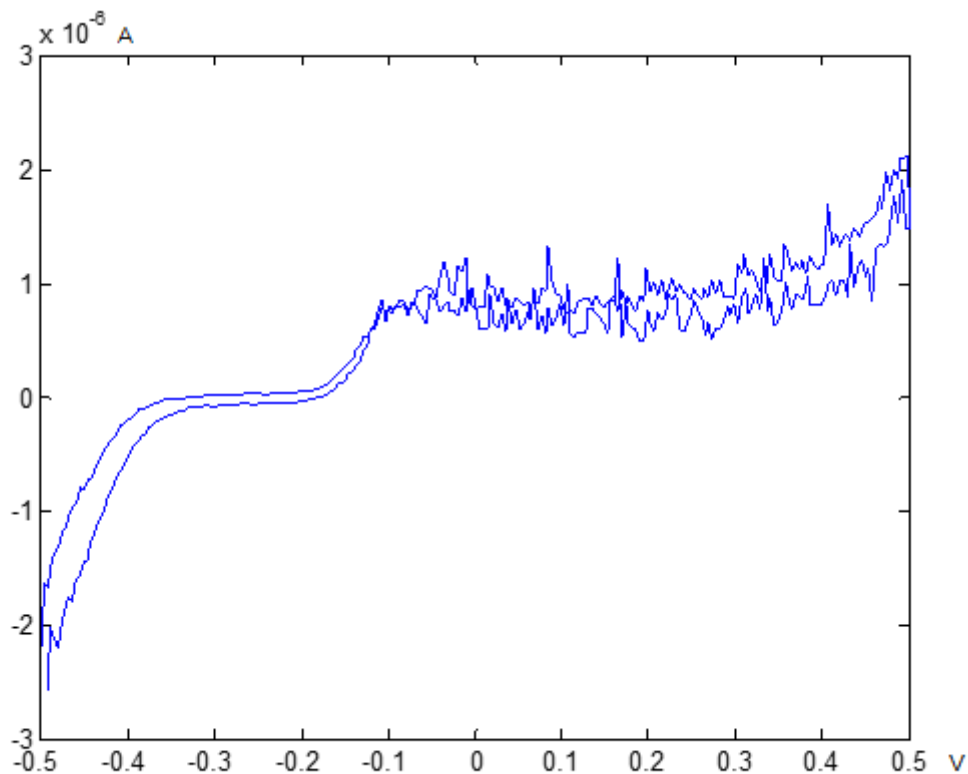
- El ruido ha aumentado ligeramente. El efecto no es mucho mayor respecto al primer experimento pero sirve para confirmar que a más gotas de analito más ruido puede aparecer en la medida.
- La intensidad medida se mantiene en unos niveles muy parecidos al de la medida con sólo 1 gota. Se observa que la intensidad medida al llegar a 500 mV es ligeramente superior que la que tenía la disolución de una gota, mientras que en el otro extremo de la rampa (-500 mV) no se observan variaciones.
- Existe una pequeña diferencia entre los dos experimentos realizados con dos gotas en la histéresis. La segunda prueba tiene una histéresis ligeramente mayor (más diferencia entre la subida y la bajada).

#### ***4.3.3.3 Rampa de potencial aplicada a una disolución con cuatro gotas de sales de ferrita***

Finalmente se ha hecho una última prueba experimental con cuatro gotas de sales de ferrita. En las figuras 4-14 y 4-15 se pueden consultar las gráficas resultantes.



**Figura 4-14: Primer experimento al aplicar la rampa de potencial a una disolución con cuatro gotas de sales de ferrita**



**Figura 4-15: Segundo experimento al aplicar la rampa de potencial a una disolución con cuatro gotas de sales de ferrita**

Con este experimento se puede concluir lo siguiente:

- Existe un poco más de ruido en estos dos experimentos cuando el compuesto se reduce, debido probablemente a la mayor concentración de sales.
- La variación de la intensidad justo antes de llegar a la parte de oxidación del compuesto es mayor con 4 gotas y hace que luego al finalizar el barrido la intensidad medida en los extremos sea mayor, llegando a  $2,2 \mu\text{A}$ . De forma análoga, ahora también alcanza valores más negativos de intensidad, lo cual es consecuente con el hecho de que hay más gotas de sales de ferrita en el compuesto medido.
- En esta ocasión los dos experimentos han resultado de forma muy similar, y sólo varía el ruido de una a otra prueba. La histéresis y los valores máximos y mínimos de intensidad medidos son muy similares.

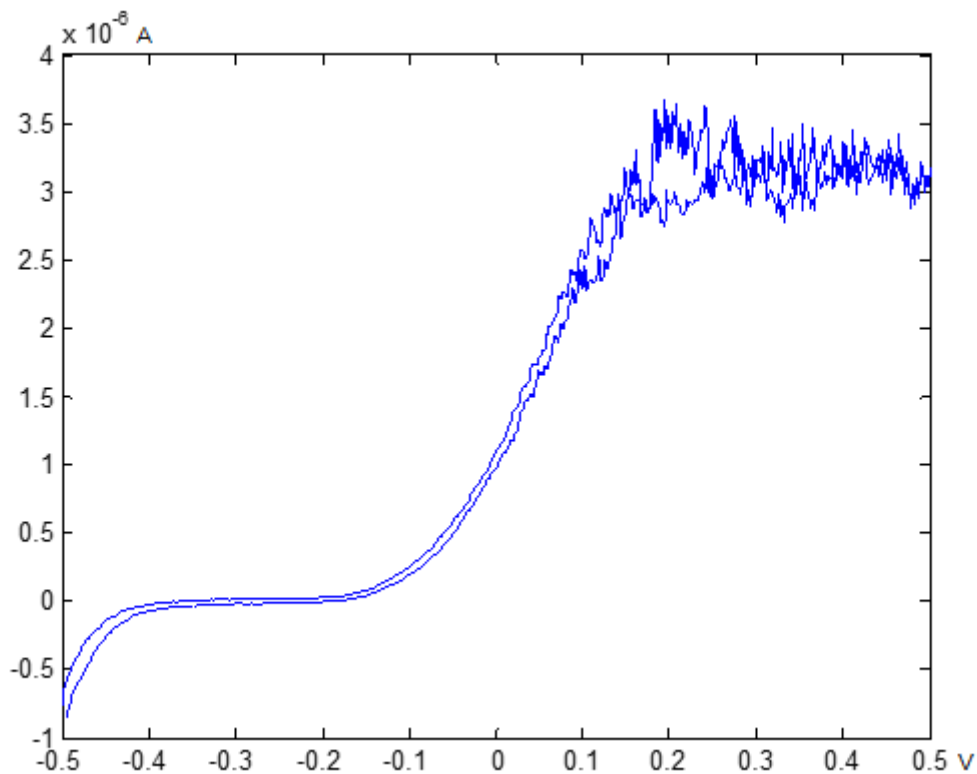
#### 4.3.4 Medida de veinte gotas sin agitación

Se ha realizado un último experimento en el que se han vertido 20 gotas de sales de ferrita de una disolución nueva sin agitación. Esto se hace para poder observar una avriación mayor con respecto a los experimentos hechos anteriormente.

Las condiciones de este experimento final son las siguientes:

- Barrido de -500 mV a 500 mV
- Velocidad de 5 mV/s
- 20 gotas de sales en la disolución
- Sin agitación de la muestra

Los resultados obtenidos con el experimento se pueden observar en la figura 4-16.



**Figura 4-16: Experimento con 20 gotas de sales sin agitación**

Las conclusiones que se pueden sacar de este experimento se resumen en:

- Ahora la oxidación se produce de forma mucho más intensa y llega hasta los 3 o 3.5 mA. Sin embargo, la reducción en voltajes negativos dentro del barrido ya no se produce con la misma intensidad que antes, y solo llega a valores cercanos a -1 mA.
- La histéresis es menor, probablemente fruto de que la disolución no ha sido agitada y por tanto las lecturas son más parecidas entre un punto de la rampa y su equivalente cíclico, al parecerse mucho más la concentración analizada en el tiempo.

Con todo esto, se puede observar un comportamiento muy parecido en todos los experimentos realizados, que varían en la intensidad medida según la concentración de analito en la disolución usada. Además, se puede observar un comportamiento diferente en la reducción y oxidación cuando realizamos la medida con una alta concentración sin el agitado del compuesto.

Para trabajos futuros se puede seguir explorando con diferentes cantidades de analito y otros sensores cómo afectan las medidas tomadas a las rampas desarrolladas.

## **5 Conclusiones y trabajo futuro**

---

### **5.1 Conclusiones**

El TFM realizado se ha completado en varias fases. La primera incluyó la documentación y estudio previo del estado del arte, incluyendo el potenciostato que se iba a usar, las técnicas de voltamperometría y polarografía y el sistema embebido elegido.

Posteriormente se pasó a la fase de programación y desarrollo, donde se configuró la placa para que las rampas desarrolladas fueran totalmente parametrizables, además de calcular la intensidad final a partir del circuito interno del potenciostato.

Finalmente se realizaron las pruebas, empezando primero por las pruebas teóricas, avanzando con pruebas experimentales sencillas y finalizando con la aplicación de la rampa de potencial desarrollada a un compuesto químico con sales de ferrita.

Las pruebas experimentales han resultado ser satisfactorias, y consecuentes con lo que se esperaba de las medidas teóricas tomadas anteriormente, por lo que se ha cumplido el objetivo del TFM de manejar sensores potenciostáticos mediante patrones de potencial.

### **5.2 Trabajo futuro**

De cara a posibles mejoras o trabajo futuro, quedan abiertas varias líneas de investigación. La primera y más importante es la de adquirir equipamiento y sensores adecuados de gota de mercurio para la medición de la rampa de polarografía diferencial desarrollada en el TFM. Según la teoría vista, con este sistema de medición se pueden conseguir sensibilidades mucho mayores.

Otra mejora futura podría ser trabajar con los dos canales del potenciostato a la vez. De esta forma se podrían realizar dos lecturas simultáneas, que pueden servir para comparar en tiempo real compuestos químicos en diferentes aplicaciones.

Finalmente se podrían probar las pruebas experimentales realizadas con otro tipo de sensor, como el sensor de alcohol que se iba a usar en un principio en este TFM, de tal forma que se pueda observar las diferencias para una misma rampa aplicadas a uno y otro sensor.





## Referencias

---

- [1] “Cromatografía de líquidos HPLC”. Laboratorio de técnicas instrumentales UVA, Marta Isabel Ozores (2016)
- [2] “Biosensores Enzimáticos”. Universidad Nacional Autónoma de México, Eduardo Torres Ramírez, Alia Méndez Albores (2015)
- [3] “Desarrollo de un sistema de medida de parámetros químicos basado en un sistema empotrado”. Universidad Autónoma de Madrid, Sergio Díaz Bartolomesanz (2015)
- [4] “Desarrollo de un potenciostato para la adquisición y tratamiento de la señal de biosensores enzimáticos”, Universidad Autónoma de Madrid, Luis Fuente Ortiz (2013)
- [5] “Qué es el ORP o potencial REDOX y para qué sirve”. Artículo paper, [www.elaguapotable.com](http://www.elaguapotable.com) (2012)
- [6] “Química Electroanalítica: Fundamentos y aplicaciones”, José Manuel Pingarron Cazarrón, Pedro Sánchez Batanero (1999)
- [7] “Química Bioanalítica”, Universidad Nacional del Litoral, María Isabel Pivadori (2008)
- [8] “Titulación amperométrica”, Wikipedia, [https://es.wikipedia.org/wiki/Titulaci%C3%B3n\\_amperom%C3%A9trica](https://es.wikipedia.org/wiki/Titulaci%C3%B3n_amperom%C3%A9trica)
- [9] “Técnicas electroquímicas para la determinación y especiación de arsénico en aguas”, Universidade de Porto, María Adelaide Alvaes Ferreira.
- [10] “BeagleBone Black”, [beagleboard.org](http://beagleboard.org) – Datasheet.



# Glosario

---

ADC	Analog to Digital Converter
API	Application Programming Interface
CMRR	Common Mode Rejection Ratio
DAC	Digital to Analog Converter
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
I2C	Inter-Integrated Circuit
LCD	Liquid Crystal Display
PRU	Programmable Real-Time Unit
RAM	Random Access Memory
ROM	Read Only Memory
SPI	Serial Protocol Interface



## **Anexos**

---

### ***A Manual de ejecución del programa en la placa***

Para ejecutar el programa desarrollado en la placa, se debe seguir una serie de pasos que se detallan a continuación:

1. Lo primero que se necesita es instalar en un PC los programas PuTTY, NetBeans y WinSCP. Los ficheros de código se tienen que añadir a un nuevo proyecto de NetBeans de tipo aplicación. Se conecta la placa al PC mediante Ethernet.
2. En el proyecto, y con la BeagleBone conectada al PC mediante Ethernet, hay que seleccionar en las opciones de proyecto que el compilador sea un compilador externo, en este caso gcc del Linux de la placa. Conectamos el proyecto a la dirección IP de la placa y desde ese momento todo lo que se modifique en el proyecto se cargará y compilará en la placa.
3. Se abre una sesión de PuTTY, donde se conecta al Debian de la placa. Una vez logueado con el usuario y contraseña, se puede acceder a la carpeta donde se encuentra el ejecutable del programa, que es enviado de forma remota por NetBeans cada vez que se compila.
4. Con permisos de administrados (super usuario) ejecutamos el programa pru\_loader generado de la compilación exitosa. Dejamos correr la rampa según la velocidad y el tiempo parametrizados.
5. Una vez acabada la rampa, cerramos el programa y los resultados brutos se encuentran en resultados.txt.

En el caso de que se quiera cambiar los parámetros de las rampas de potencial se puede hacer desde NetBeans cambiando el código del programa primario.

Finalmente para pasar los ficheros resultantes txt al PC para su posterior procesado en MATLAB en gráficas se puede usar WinSCP.

## ***B Código del programa***

### HOST\_MAIN

```
#include <stdio.h>
#include <stdint.h>
#include <unistd.h>
#include <stdlib.h>
#include <signal.h>
#include <prussdrv.h>
#include <time.h>
#include <pruss_intc_mapping.h>
#include "mio.h"

/* host pru shared memory */

static void zero_words(size_t n)
{
    mio_handle_t mio;
    size_t i;

    if (mio_open(&mio, 0x80001000, 0x1000))
    {
        printf("unable to zero_words\n");
        return ;
    }

    for (i = 0; i != n; ++i)
        mio_write_uint32(&mio, i * sizeof(uint32_t), 0);

    mio_close(&mio);
}

static int read_words(uint32_t* x, size_t n)
{
    static const size_t sharedram_offset = 2048;
    volatile uint32_t* p;
    size_t i;

    prussdrv_map_prumem(PRUSS0_SHARED_DATARAM, (void**)&p);

    for (i = 0; i != 18; ++i) x[i] = p[sharedram_offset + i];

    return 0;
}

static int write_word(uint32_t value)
{
    static const size_t sharedram_offset = 2048;
```

```

volatile uint32_t* p;

prussdrv_map_prumem(PRUSS0_SHARED_DATARAM, (void**)&p);

p[sharedram_offset ] = value;

return 0;
}

static int write_uint32(int offset, uint32_t value)
{
    static const size_t sharedram_offset = 2048;
    volatile uint32_t* p;

    prussdrv_map_prumem(PRUSS0_SHARED_DATARAM, (void**)&p);
    p[sharedram_offset + offset] = value;
    return 0;
}

static int write_float(int offset, float value)
{
    static const size_t sharedram_offset = 2048;
    volatile float* p;

    prussdrv_map_prumem(PRUSS0_SHARED_DATARAM, (void**)&p);

    p[sharedram_offset + offset] = value;
    return 0;
}

/* sigint handler */

static volatile unsigned int is_sigint = 0;

static void on_sigint(int x)
{
    is_sigint = 1;
}

/* main */

int main(int ac, char** av)
{

```

```

tpruss_intc_initdata pruss_intc_initdata = PRUSS_INTC_INITDATA;
uint32_t x[18];
const size_t n = sizeof(x) / sizeof(x[0]);
size_t i;
int value;
float valor;
uint32_t ADC;
uint32_t Eaplicado;
int Vaplicado;
int Vaplicado2;
float Vaplicado3;
float Int;

FILE *f = fopen("resultados.txt", "w");
if (f == NULL)
{
    printf("Error opening file!\n");
    exit(1);
}

srand(time(NULL));

// prussdrv_init();

if (prussdrv_open(PRU_EVTOUT_0))
{
    printf("prussdrv_open open failed\n");
    return -1;
}

prussdrv_pruintc_init(&pruss_intc_initdata);

/* zero_words(n); */

#define PRU_NUM 0

/* write data from data.bin */
prussdrv_load_datafile(PRU_NUM, "./data.bin");

/* execute code on pru0 */
prussdrv_exec_program(PRU_NUM, "./text.bin");

signal(SIGINT, on_sigint);

write_uint32(1, 0x00400040);
usleep(1000000);
write_uint32(0, 0x00001001); // 1101 = 11h modo, 1001= 10h modo

```



```

// Parametros de patrones de potencial
write_uint32(8,1440); //Tensi3n m3nima (modo 10h) / V inicial
(modo 11h)
write_uint32(9,3850); //Tensi3n m3;xima (modo 10h) / V media
(modo 11h)
write_uint32(10,1440); // Salto A (modo 10h) / V final (modo
11h)
write_uint32(11,10); //Incremento entre saltos (modo 10h) /
Incremento mV por cada subida (s) (modo 11h) (Prueba 1: 100, P2:3)
write_uint32(12,20); //N3mero de saltos (modo 10h)

write_uint32(13,250); //Tiempo alto ms (modo 10h)
write_uint32(14,500); //Tiempo bajo ms (modo 10h)

write_uint32(15,0x00000000);
write_uint32(16,0x00000000);
write_uint32(17,0x00000000);

while (is_sigint == 0)
{

    usleep(1000000);

    read_words(x, n);

    ADC=x[16];
    Eaplicado=x[17];

    Vaplicado=65535-(int)Eaplicado;
    Vaplicado2=Vaplicado-32766;
    Vaplicado3=-(Vaplicado2/32766.0)*2;

    value = (int) ADC;
    valor = (float) (value)/16384.0; // 2V max, -2V min
    Int=(valor) / 100000; // 75 -> N=0;

    fprintf(f, "%.10f\t%d\n", Int, Eaplicado);

    for (i = 0; i != n; ++i)
    {
        printf("%d 0x%08x (%d) (%f)\n",i*4, x[i],x[i],  *((float*)(x
+ i)));
    }
    printf("\n");
    printf("%.10f\t%d\t%.6f\n", Int, Eaplicado, Vaplicado3);
}

```

```

fclose(f);
/* disable pru and close memory mapping */
write_uint32(0,0);
usleep(100000);

prussdrv_pru_disable(PRU_NUM);
prussdrv_exit();

return 0;
}

```

## PRU\_MAIN

```

#include <stdint.h>
#include "pru_shm.h"
#include "pru_spi.h"
#include "pru_inbea.h"
#include "pru_dac8830.h"
#include "pru_mcp4142.h"
#include "pru_std.h"
#include "pru_ads1146.h"

int main(void)
{
    volatile float x = 3.1415;

    int adcRead = 0;
    int adcReadAdd[INBEA_CHANNELS] ;

    int measure;
    int i=0;
    int j=0;

    // float auxiliar = 0.f;

    int counter[INBEA_CHANNELS] ;
    uint32_t potValue = 255;
    uint32_t auxSHMread = 0;

    uint32_t commands;

    x *= 10.0;

    ocp_init();
    shm_init();

    //configure ADC channel 0
    ads1146configure(SPI_CS_ADC_0,ADC_GAIN_1,ADC_BIT_RATE_1000SPS);

```

```

    //configure ADC channel 1
    ads1146configure(SPI_CS_ADC_1,ADC_GAIN_1,ADC_BIT_RATE_1000SPS);

    //configure DAC channel 0
    dacSetValue(SPI_CS_DAC_0,0x7FFF);
    //configure DAC channel 1
    dacSetValue(SPI_CS_DAC_1,0x7FFF);

    // configure POT channel 0
    mcpConfigure(SPI_CS_POT_0);
    potValue = getPotValue(0);
    mcpSetValue(SPI_CS_POT_0,potValue);

    // configure POT channel 1
    mcpConfigure(SPI_CS_POT_1);
    potValue = getPotValue(1);
    mcpSetValue(SPI_CS_POT_1,potValue);

    for (i=0; i< INBEA_CHANNELS ; i++)
    {
        counter[i] = 0;
        adcReadAdd[i] = 0;
        saveData(0,i);
    }
    pru_sleep_s(2);

    while (1)
    {
        commands = readCommands();

        while ((commands & INBEA_C0_INIT_MASK) || (commands &
INBEA_C1_INIT_MASK))
        {
            uint32_t inc = 0;
            int k=0;
            int n=10;
            int ms=0;
            int DAC_con=0;
            uint32_t pr=0;
            uint32_t saltos = shm_read_uint32(48);
            uint32_t vmin = shm_read_uint32(32);
            uint32_t vmax = shm_read_uint32(36);
            uint32_t tbajo = shm_read_uint32(56);
            uint32_t A = shm_read_uint32(40);
            uint32_t incremento = shm_read_uint32(44);

```

```

uint32_t talto = shm_read_uint32(52);
uint32_t incrementoDAC = 0;
uint32_t inc_aux = 0;

inc_aux = incremento;
incrementoDAC = incremento * 16;

i=0; //Canal 0 unicamente

if (isChannelOn(commands, i))
{
    enableAmplifier(i);
    if (shm_read_uint32(0)==0x00001101) {

        //Rampa de potencial 10h
        j=0;
        inc =0;
        while (isChannelOn(commands,i)==0)
        {
            dacSetValue(SPI_CS_DAC_0, inc);
            pru_sleep_ms(5);
            inc += incrementoDAC;
            inc = inc & 0x0000ffff;
        }

        // MODO 10h
        inc = 0;
        j=0;
        while (j< saltos && isChannelOn(commands, i)==1)
        {
            shm_write_uint32(60,j); //Escribir en
posicion memoria 60 el numero de salto actual

            //Mientras que no se supere la tension
maxima
            if (vmin+inc_aux+A <= vmax &&
isChannelOn(commands, i)==1)
            {
                //Empieza en el min
                if (isChannelOn(commands, i) == 0)
continue;

                dacSetValue(SPI_CS_DAC_0,
(4000*16)-inc);

                //pru_sleep_ms(500);

                //Permanece el tiempo bajo

```

```

k=0;
adcReadAdd[i] = 0;
while (tbajo > k &&
isChannelOn(commands, i)==1)
{
    if (k+1 == tbajo) //Ultimo ms
    {
        //Leer ADC cada 100us
        ms=0;
        while (ms<800)
        {
            adcRead = readADC(i);
            adcReadAdd[i] += adcRead;
            pru_sleep_us(100);
            ms=ms+100;
        }
        measure = adcReadAdd[i] / 8;
        shm_write_uint32(64,measure);
    }
    else pru_sleep_ms(1);

    if (isChannelOn(commands, i) ==
0) continue;

    k++;
}

// Sube A
if (isChannelOn(commands, i) == 0)
continue;
dacSetValue(SPI_CS_DAC_0,
(((4000*16)-inc)-(A*16)));

//pru_sleep_ms(250);

//Permanece el tiempo alto
k=0;
adcReadAdd[i] = 0;
while (talto > k &&
isChannelOn(commands, i)==1)
{
    if (k+1 == talto) //Ultimo ms
    {
        //Leer ADC cada 100us
        ms=0;
        while (ms<800)
        {
            adcRead = readADC(i);
            adcReadAdd[i] += adcRead;
            pru_sleep_us(100);
            ms=ms+100;
        }
    }
}

```

```

        measure = adcReadAdd[i] / 8;
        shm_write_uint32(68,measure);
    }
    else pru_sleep_ms(1);

    if (isChannelOn(commands, i) ==
0) continue;

        k++;
    }

    inc = inc + incrementoDAC;
    inc_aux = inc_aux + incremento;
}

j++;
if (isChannelOn(commands, i) == 0)
continue;

}

}

if (shm_read_uint32(0)==0x00001001) {

    enableAmplifier(i);

    // MODO 11h
    j=vmin;
    k=0;

    //Empieza en el min
    dacSetValue(SPI_CS_DAC_0, (vmin*16.38));
    adcReadAdd[i]=0;

    while ((j+incremento) < vmax &&
isChannelOn(commands, i)!=1)
    {
        pru_sleep_s(1);

        dacSetValue(SPI_CS_DAC_0,
(j*16.38)+incrementoDAC);

        adcRead = readADC(i);
        shm_write_uint32(64,adcRead);
        shm_write_uint32(68,(j*16.38)+incrementoDAC);

        j=j+incremento;
    }

    j=vmax;
    adcReadAdd[i]=0;

```

```

        k=0;

        while ((j-incremento) > A && isChannelOn(commands,
i)==1)
        {
            pru_sleep_s(1);

            dacSetValue(SPI_CS_DAC_0, (j*16.38)-
incrementoDAC);

            adcRead = readADC(i);
            shm_write_uint32(64,adcRead);
            shm_write_uint32(68,(j*16.38)-incrementoDAC);

            j=j-incremento;
        }

    else
    {
        DAC_con=(4000*16.38)-(300*16.38);
        dacSetValue(SPI_CS_DAC_0,DAC_con);
        adcRead = readADC(i);
        shm_write_uint32(64,adcRead);
        shm_write_uint32(68,DAC_con);

    }

}
else
{
    disableAmplifier(i);
    counter[i] = 0;
    adcReadAdd[i] = 0;

}

    pru_sleep_ms(1);

    commands = readCommands();
}
disableAmplifier(0);
disableAmplifier(1);

auxSHMread = shm_read_uint32(4);
if ((auxSHMread & 0x00ff00ff) != potValue)
{
    potValue = auxSHMread & 0x00ff00ff;
}

```

```
        mcpSetValue(SPI_CS_POT_0,potValue & 0xFF);  
        mcpSetValue(SPI_CS_POT_1,(potValue>>16) & 0xFF);  
    }  
  
}  
  
//__halt();  
return 0;  
}
```